

УДК 552.57:550.42

DOI: 10.18799/24131830/2024/7/4678

Шифр специальности ВАК: 1.6.4

Формы нахождения вольфрама в углях (обзор)

С.И. Арбузов¹✉, А.С. Торопов², С.С. Ильенок¹,
В.П. Иванов¹, А.С. Холодов³, Н.В. Зарубина³, В.В. Иванов³

¹ Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Россия, г. Томск

² Московский государственный университет, Россия, г. Москва

³ Дальневосточный геологический институт ДВО РАН, Россия, г. Владивосток

✉ siarbuzov@tpu.ru

Аннотация. *Актуальность* исследования определяется необходимостью знания условий и форм концентрирования W в углях для решения целого ряда научных и инженерных задач при комплексном освоении месторождений угля. *Цель:* комплексная оценка форм нахождения W в углях для разработки мероприятий по рациональному экологически безопасному использованию угля. *Методы:* корреляционный анализ, сканирующая электронная микроскопия, инфракрасная спектроскопия, групповой анализ угля, масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой, инструментальный нейтронно-активационный анализ. *Результаты.* Комплексом методов изучены формы нахождения W в углях. В большинстве месторождений угля, обогащенных W, установлена отрицательная значимая корреляционная связь его содержания в углях и золах углей с зольностью, что указывает на его связь с органическим веществом. Методом анализа группового состава угля установлено, что основным носителем и концентратором W в изученных месторождениях бурых углей является органическое вещество. Вклад минеральной фазы в целом в обогащенных W углях и в углях с рядовым его содержанием не превышает 20 %, обычно менее 5 %. Эти выводы подтверждаются и данными инфракрасной спектроскопии, согласно которым с минеральными фазами связано не более 15 % металла в исследованных образцах. Преобладает связь W с высокомолекулярными гуминовыми кислотами. В аномально обогащенных W бурых углях на фазу гуминовых кислот приходится от 76 до 88 % валового содержания металла. Роль битумов и низкомолекулярных гумусовых кислот в балансе W, при разном его содержании в углях, незначительна. Минеральные фазы W для углей не характерны. В качестве единичных находок выявлены нано-микровключения шеелита, вольфрамит, гюбнерита и ферберита. Основные минеральные фазы связаны с гидроксидами Fe и Mn, в которые W входит в виде примеси в количестве 1–5 % наряду с другими элементами (Ge, As и др.). В более метаморфизованных каменных углях и антрацитах выявлены аутигенные минеральные образования, представленные тунгститом, филлотунгститом, самородным W и сложными Fe-Mn-Ca-W-O минеральными фазами.

Ключевые слова: уголь, Северная Азия, формы нахождения, вольфрам, гуминовые кислоты, органическая ассоциация, микроминеральные фазы

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 23-27-00140.

Для цитирования: Формы нахождения вольфрама в углях (обзор) / С.И. Арбузов, А.С. Торопов, С.С. Ильенок, В.П. Иванов, А.С. Холодов, Н.В. Зарубина, В.В. Иванов // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2024. – Т. 335. – № 7. – С. 121–140. DOI: 10.18799/24131830/2024/7/4678

UDC 552.57:550.42

DOI: 10.18799/24131830/2024/7/4678

Modes of occurrence of tungsten in coals: a review

S.I. Arbuzov¹✉, A.S. Toropov², S.S. Ilenok¹,
V.P. Ivanov¹, A.S. Kholodov³, N.V. Zarubina³, V.V. Ivanov³

¹ National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russian Federation

² Moscow State University, Moscow, Russian Federation

³ Far East Geological Institute FEB RAS, Vladivostok, Russian Federation

✉ siarbuzov@tpu.ru

Abstract. Relevance. The necessity to know the conditions and forms of W concentration in coals for solving a number of scientific and engineering problems at complex development of coal deposits. **Aim.** Complex estimation of W modes of occurrence in coal for development of measures for rational ecologically safe use of coal. **Methods.** Correlation analysis, scanning electron microscopy, infrared spectroscopy, coal group analysis, inductively coupled plasma mass spectrometry, instrumental neutron activation analysis. **Results and conclusions.** The modes of occurrence of W in coal were studied by a complex of methods. In the majority of W-enriched coal deposits, a negative significant correlation of its content in coal and coal ash with ash yield was found, indicating its association with organic matter. Using the method of coal group composition analysis, it was found that the main carrier and concentrator of W in the studied lignite deposits is organic matter. The contribution of the mineral phase in general in W-rich coals and in coals with its normal content does not exceed 20%, usually less than 5%. These conclusions are also confirmed by infrared spectroscopy data, according to which no more than 15% of the metal in the samples studied is associated with mineral phases. The association of W with high molecular humic acids predominates. In anomalously W-enriched lignites, the humic acid phase represents 76 to 88% of the gross metal content. The role of bitumen and low-molecular-weight humic acids in the balance of W is marginal at their different levels in the coals. Mineral phases of W are not characteristic of coal. Nano-microinclusions of scheelite, wolframite, hubnerite and ferberite were recorded as isolated occurrences. The main mineral phases are associated with Fe and Mn hydroxides, in which W is presented as a trace element in the amount of 1–5% together with other elements (Ge, As, etc.). In more metamorphosed bituminous and anthracite coals, authigenic mineral formations were found, represented by tungstite, phyllostungstite, native W and complex Fe-Mn-Ca-W-O mineral phases.

Keywords: coal, North Asia, modes of occurrence, tungsten, humic acids, organic association, trace mineral phases

Acknowledgements: The research was carried out under the support of the grant of the Russian Science Foundation (Project no. 23-27-00140).

For citation: Arbuzov S.I., Toropov A.S., Ilenok S.S., Ivanov V.P., Kholodov A.S., Zarubina N.V., Ivanov V.V. Modes of occurrence of tungsten in coals: a review. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2024, vol. 335, no. 7, pp. 121–140. DOI: 10.18799/24131830/2024/7/4678

Введение

Несмотря на наличие высококонтрастных аномалий W в углях и относительную простоту аналитических методов его определения, формы его нахождения в углях до сих пор в достаточной мере не изучены. Причины этого кроются в отсутствии интереса у промышленности к углям как к источнику W сырья. Вместе с тем золы некоторых углей, благодаря их доступности и высоким концентрациям металла, вполне могли бы конкурировать с традиционными источниками вольфрама. Механизмы формирования таких аномально вольфрамоносных углей до настоящего времени не изучены.

Оценка условий накопления W в углях невозможна без отчетливого представления о формах его

нахождения, о формах связи металла с органическим веществом на всех стадиях углеобразовательного процесса. Большинство из немногочисленных сведений, обобщенных в работе [1], основаны на косвенных методах оценки доли минеральной и органической форм вольфрама. Сравнительно немногочисленные данные по распределению W во фракциях разной плотности, данные о его распределении в групповом составе бурых углей, отрывочные сведения о содержании в отдельных минералах и мацералах не позволяют сформировать целостную картину его концентрирования в углях. К тому же публикуемые сведения о его связи с органическим или минеральным веществом угля часто весьма противоречивы [2].

Анализ и систематизация материалов по исследованию форм нахождения W, в которых в том или ином виде рассматриваются условия его концентрирования в углях, позволяют заключить, что W может быть связан как с органическим, так и с минеральным веществом угля [3–11]. В целом преобладает точка зрения о преимущественной связи W с органическим веществом [5, 9–12]. При этом остается неясным соотношение этих форм в разных типах углей и направленность изменения форм нахождения на разных стадиях углеобразовательного процесса. К тому же не установлены основные фазы-концентраторы элемента в рядовых и аномально вольфрамоносных углях.

Согласно исследованиям фракций различного удельного веса германиеносных углей Новиковского (о. Сахалин) и Ангренского (Узбекистан) месторождений, выполненным в Институте горючих ископаемых, основная масса вольфрама в бурых углях этих месторождений связана с органическим веществом [3]. Селективное выщелачивание различными кислотами углей США показало инертность W [4, 8], что позволило предположить его нахождение либо в органическом веществе, либо в оксидах. Впоследствии был сделан вывод о преимущественно неорганической форме нахождения W, как и Mo [7]. Отмечено, что в каменных углях в среднем 50 % W связано с сульфидами, 35 % – с силикатами и только 15 % – с органическим веществом. В углях низких стадий углефикации 60 % W сконцентрировано в силикатах, 20 % – в сульфидах, а 20 % связано с органическим веществом [7].

Из относительно недавно опубликованных данных также следует, что в углях распространены как органические, так и минеральные формы W. Так, микронное исследование лигнитизированной древесины в породах вскрыши Павловского месторождения Приморья показало присутствие его самородной формы, а также сложного хлорида и бромида W [13]. Электронно-микроскопические исследования, выполненные для Ушумунского и Сутарского месторождений угля в Забайкалье, указывают на распространенность минеральных форм вольфрама [14, 15]. Для Ушумунского месторождения это металл в самородной форме, в форме интерметаллидов W-Co и в форме оксидов. В углях Сутарского месторождения отмечены шеелит, вольфрамит, гюбнерит, ферберит и штольцит наряду со сложными по составу микроминеральными образованиями. В Азейском месторождении Иркутского угольного бассейна в углях установлены микроскопические выделения шеелита, вольфрамита и гюбнерита [16]. Здесь же, но исключительно в золе угля, выявлены частички самородного W размером 1–1,5 мкм. Штольцит обнаружен в углях германиеносного месторождения Вылче Поле в

Болгарии [17]. Во всех этих исследованиях балансовые соотношения минеральной и органической форм нахождения W не оценены.

С другой стороны, данные EXAFS-спектроскопии подтверждают отсутствие или незначительный вклад отдельных богатых W минералов, таких как шеелит или ферберит, в общий баланс металла в исследованных образцах из крупнейших германиевых месторождений Вулантуга и Линканг [18]. Близкие результаты получены и для германиевого месторождения Спецугли [19]. Специализированные исследования форм нахождения W в Тарбагатайском германий-угольном месторождении не позволили выявить его минералов ни в углях, ни в углевмещающих породах, но была отмечена аномальная вольфрамоносность семивитринита и витринита [20]. В обобщении по формам нахождения элементов-примесей в углях, выполненном международным коллективом авторы, пришли к выводу о преимущественно органической форме нахождения W в углях [10, 11].

В данной работе сделана попытка обобщения полученных авторами новых данных по формам нахождения вольфрама в бурых и каменных углях и изучения закономерностей изменения форм его нахождения по всей эволюционной цепочке: торф – бурый уголь – каменный уголь – антрацит на примере месторождений северной Азии.

Методика исследования

В настоящей работе в той или иной степени детальности формы нахождения W изучены в 40 месторождениях Сибири и Дальнего Востока России. Для глубокого комплексного исследования подобрана коллекция проб из 6 различных месторождений бурого угля и 8 месторождений каменного угля и антрацита.

Формы нахождения W исследовались с применением комплекса методов, включающих как прямые методы их определения, так и косвенные методы оценки. Выбранный комплекс методов хорошо зарекомендовал себя при изучении форм нахождения в углях и торфах лантаноидов, Au, U, Th, Sc, Ge и других элементов-примесей [19, 21–25].

На первом этапе для предварительной оценки связи W с органическим веществом выполнено исследование представительных выборок проб углей с различным его содержанием методами математической статистики. Для выборок с невысокой дисперсией распределения W анализ выполнен методом парной корреляции Пирсона, а для аномально вольфрамоносных углей – методом ранговой корреляции Спирмена–Кендала, так как парная корреляция при большой неоднородности выборки может дать недостоверные результаты. Задача исследова-

дований – оценить связь содержания W в угле и золе угля с зольностью и выявить основные геохимические ассоциации его элементов-спутников.

Для определения форм нахождения W и оценки его связи с органическим веществом угля использовали хорошо зарекомендовавший себя комплекс методов [19]:

- метод разделения угля на фракции группового состава с выделением битумов, гуминовых кислот (ГК) и остаточного угля;
- методы оптической микроскопии;
- методы сканирующей электронной микроскопии;
- метод инфракрасной (ИК) спектроскопии диффузного отражения [26].

Для исследования роли органического и минерального вещества в концентрировании W были использованы стандартные методики разделения бурого угля на групповые составляющие. Всего изучен групповой состав 12 проб из 6 месторождений бурого угля:

- с аномально высоким (более 100 г/т в угле);
- с повышенным относительно кларка для углей (7,0–39,5 г/т);
- с нижекларковым (0,35 г/т) содержанием W (табл. 1).

Таблица 1. Характеристика проб угля для группового анализа

Table 1. Characterisation of coal samples for group analysis

Месторождение, Регион Deposit, Region	Возраст Age	Шифр пробы Sample code	A ^d , %	Марка угля Coal grade	Содержание W, г/т W content, ppm
Павловское (Спецугли), Приморье Pavlovskoe (Spetsugli), Primorye	P	СУ-56-18	7,8	2Б	563
		СУ-103-19	26,5		413
		СУ-51-18	35,9		504
		СУ-37-18	19,6		292
Раковское, Приморье Rakovskoe, Primorye	P	РК-14-18	2,7	1Б-2Б	7,0
Манай-Ажилское, Забайкалье Manay-Azhilskoe, Transbaikalia	J3-K1	МАЖ 27-21	18,8	3Б	195
	J3-K1	МАЖ 31-21	18,8		195
	J3-K1	МАЖ 34-21	15,1		153
Азейское, Сибирь Azeyskoe, Siberia	J1	Аз-41-09	14,1	3Б	0,38
Ванчин, Приморье Vanchin, Primorye	P	Пр-22-19	11,4	3Б	151
Тарбагатайское, Забайкалье Tarbagatayskoe, Transbaikalia	K1	Тиг-7-10	28,3	2Б	39,5
		Тиг-21-10	7,8		14,6

Примечание: A^d – зольность на сухое вещество, %.

Note: A^d – ash yield per dry matter, %.

Сущность метода заключается в последовательном выделении из воздушно-сухого угля битумов, ГК и остаточного угля. Извлечение гуминовых веществ из бурых углей выполнено в соответствии с ГОСТ 9517-94 [27], а битумов – по ГОСТ 10969-91 [28]. Битумы (B^{daf}) экстрагировались кипящим толуолом в аппарате Грефе в течение 4 часов. Бензол отгонялся, а остаток высушивали при температуре 70 °С до постоянной массы. Определение выхода ГК (ГК_{об^{daf}}) выполнялось путем обработки воздушно-сухого остатка после извлечения битумов щелочным раствором 1 % NaOH на кипящей водяной бане в течение 2 часов, осаждением ГК избытком 5 % HCl и определением массы ГК. Остатки после извлечения ГК (OU^{daf}) промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции, высушивали до воздушно-сухого состояния и рассчитывали выход на сухое топливо. Разницу от 100 % за вычетом битумов, ГК и остаточного угля интерпретировали как сумму низкомолекулярных органических кислот, ионных форм металла и потерь.

Дополнительно в трех пробах с аномально высоким содержанием W исследован состав щелочной вытяжки – растворов, содержащих ГК, фульвокислоты, низкомолекулярные органические кислоты и, возможно, ионные формы металла – с целью подтвердить результаты, свидетельствующие о важной роли этих соединений в концентрировании вольфрама.

Процедура выделения фракций группового состава угля для детального анализа органических форм W проходила аналогично первому методу с небольшими изменениями. Экстракция битумов из торфа также проводилась толуолом в аппарате Сокслета в течение 24 часов. Свободный от битума остаток сушился при температуре 70 °С до постоянной массы. Выщелачивание ГК из угля после извлечения битумов проводили трехкратной обработкой 0,1M NaOH с последующей промывкой деионизированной водой при температуре 70 °С в течение 2 часов для каждой обработки. Более высокие температуры хоть и способствуют более полному извлечению ГК из угля, но могут способствовать пептизации ГК [29] и приводить к серьезному искажению результатов по установлению связи металлов с органическими молекулами.

Далее щелочной экстракт подкисляли до pH=2 соляной кислотой марки ultratrace grade (для анализа ультраследовых концентраций элементов), выдерживали в течение 24 часов и отделяли центрифугированием при 5000 g в течение 30 минут. Осадок ГК тщательно промывали сверхчистой водой Milli-Q (18,2 Мом/см при 25 °С, органический углерод ≤5 ppb) и сушили при 70 °С до постоянной массы. Надосадочную жидкость, представляющую собой сумму фульвокислот, гидрофильных органи-

ческих соединений и незаряженных молекул неуглеводородной части органической матрицы и продуктов гидролиза углей, подвергали последовательному фракционированию.

Во всех групповых составляющих бурого угля исследованы содержания W и выполнены балансовые расчеты. Выделенные фракции изучались методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой на спектрометре Agilent 7700x (Agilent Techn., США) в лаборатории аналитической химии Центра коллективного пользования ДВГИ ДВО РАН (г. Владивосток) и на приборе PlasmaQuant MS Elite в лаборатории химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова. Пробоподготовка велась методом автоклавного разложения с целью избежать потерь элементов в процессе озоления. Содержание W во фракциях контролировалось также методом инструментального нейтронно-активационного анализа (ИНАА). Анализ выполнен в ядерно-геохимической лаборатории МИНОЦ «Урановая геология», ТПУ (г. Томск).

Минеральные формы нахождения вольфрама в пробах угля и золы угля изучались в МИНОЦ «Урановая геология» отделения геологии ТПУ на сканирующем электронном микроскопе «Hitachi S-3400N» с приставкой для количественного элементного анализа «Bruker». Эта методика позволяет идентифицировать и фотографировать минеральные формы микронной и нанометровой размерности, определять их элементный состав. Исследованы не только минеральные фазы, но и содержание элементов-примесей в органическом веществе. Исследован 31 образец угля и 3 образца торфа с разным содержанием вольфрама. Выполнено также исследование фракций группового состава. Для косвенной оценки возможных форм нахождения W во фракциях группового состава исследованы также золы фракций. Озоление проведено при температуре 800 ± 15 °С.

Возможные формы соединений W с органическим веществом изучены с использованием метода инфракрасной (ИК) спектроскопии. В лаборатории углететрографии и литологии ТПУ методом ИК-спектроскопии диффузного отражения на спектрометре IRAffinity-1 с преобразователем Фурье фирмы «Шимадзу» (Япония) исследовались обогащенные W угли Манай-Ажилского (29 проб) и Павловского месторождений (2 пробы). Обработка спектров в области волновых чисел от 350 до 7500 см^{-1} проводилась аппаратно-программным комплексом «СКАУФВ» [26, 30]. Он позволяет одновременно проводить несколько анализов: структурно-групповой (СГА), структурно-кластерный органического вещества (СКАОВ) и металлоорганических соединений (СКАМОС). Суть анализа сводится к выявлению диагностических полос по

справочным таблицам [31]. Металлоорганическое соединение дибензолвольфрама – МОС $[\text{W}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]$ фиксируется на полосах 3012, 2896, 1412, 985, 96, 882, 798, 386 см^{-1} , МОС гексаметилвольфрама $[\text{W}(\text{CH}_3)_6]$ на полосе 482 см^{-1} , МОС гексакарбонил (карбонил) вольфрама $[\text{W}(\text{CO})_6]$ на полосах 2126, 2021, 1998, 426, 410, 374 см^{-1} и в интервале полос 650–600 см^{-1} МОС в виде вольфрамат-иона $[\text{WO}_4^{2-}]$.

Использованный автоматизированный программный комплекс обработки ИК-спектров позволяет достаточно полно исследовать нахождение W в углях в виде форм связи металлоорганических соединений.

Предложенный комплекс методов позволяет достаточно полно исследовать формы нахождения W в углях.

Результаты исследования

Корреляционный анализ

На первом этапе для предварительной оценки связи вольфрама с минеральным и органическим веществом выполнен массовый корреляционный анализ по всем исследованным месторождениям региона (40 месторождений). Корреляционный анализ показал, что в большинстве месторождений W имеет отрицательную значимую корреляционную связь в углях и золах углей с зольностью либо характеризуется отсутствием значимой связи. Отрицательные коэффициенты корреляции типичны для углей месторождений, аномально обогащенных вольфрамом. Они установлены для всех изученных аномально обогащенных W месторождений, часть из которых представлена в табл. 1, а также для богатых W германий-угольных месторождений Вулантуга, Линканг [32, 33], вольфрамоносных углей Болгарии [5].

Для углей и торфов с рядовыми и нижекларковыми его содержаниями во многих случаях отмечены положительные, преимущественно незначимые коэффициенты корреляции. Корреляция содержаний W в золе углей и торфов с зольностью во всех исследованных выборках отрицательная.

В углях месторождения Спецугли отмечена связь W с Be ($r=+0,50$), Ge ($r=+0,64$), Sr ($r=+0,65$), Tl ($r=+0,50$), U ($r=+0,56$), а также с Fe ($r=+0,70$), Mn ($r=+0,68$), Ca ($r=+0,79$) и Mg ($r=+0,62$). Характер связи с породообразующими элементами, по видимому, отражает состав исходного минерального вещества – источника W. Это вольфрамит и шеллит из рудоносных грейзенов фундамента и обрамления угленосной впадины [19].

В аномально обогащенном W Манай-Ажилском месторождении в Забайкалье отмечена положительная корреляция с S и Co. В золе угля дополнительно отмечается значимая корреляционная связь с Fe, As, Mo, Cr и Zn. Близкий, но не-

сколько расширенный спектр элементов характерен для расположенного вблизи Тарбагатайского месторождения. В данном случае этот набор элементов хорошо коррелирует с особенностями состава дренажных вод на расположенном в непосредственной близости от угленосных впадин Бом-Горхонском грейзеновом жильном кварц-гюбнерит-сульфидном месторождении W [34]. Корреляция с S, вероятно, отражает сульфатный состав вод, привнесших W в палеторфяник в период его формирования.

Отрицательные коэффициенты корреляции содержания W с зольностью указывают на вероятную форму его нахождения в связи с органическим веществом. К такому же выводу пришли при исследовании Ge месторождения Линканг [33] и месторождения Нантонг [2] в юго-западном Китае. В первом случае коэффициент корреляции $r = -0,36$, во втором $r = -0,82$. Отрицательная связь с зольностью указывает не только на связь W с органическим веществом угля, но также и на поступление металла в угольный пласт преимущественно в составе водных растворов, а не в кластогенной форме. При этом W может находиться в угле как в органически связанной форме, так и в тонкодисперсной форме в микро-наноминералах, а также в сорбированной форме на Fe-Mn оксидах.

Связь с органическим веществом в бурых углях и торфах более корректно можно оценить, изучив их групповой состав.

Исследование группового состава угля

Исследование группового состава угля проводилось только для бурых углей. Для каменного угля такие исследования не рациональны в связи с тем, что требуют деструкции органического вещества, в результате которой вероятно перераспределение металлов. Анализ группового состава угля свидетельствует о том, что основным концентратом W во всех изученных пробах является органическое вещество (табл. 2). При разделении угля на групповые составляющие все минеральное вещество сосредоточено в остаточной фракции. Полученные результаты показывают, что в остаточной фракции бурых углей низкой стадии углефикации (марки 1Б-3Б) после их обработки органическим растворителем (толуолом) для экстракции битумов и 1 % NaOH для извлечения гумусовых кислот остается не более 20 % от общей массы W в пробе, в основном менее 5 % (табл. 2).

В исследованной партии проб максимальный выход W в остаточную фракцию не превышает 19,5 %. Предполагается, что в остаточной фракции сконцентрированы все минеральные фазы W. При этом в этой фракции он может находиться как в минеральной фазе, так и в составе органических

соединений. Как следует из полученных данных, наибольший выход W в остаточную фракцию характерен для углей с минимальным содержанием металла.

Во фракции битумов (толуольный экстракт) содержание W в большинстве проб не превышает 1 г/т и только в одной пробе Тарбагатайского месторождения составляет 12,5 г/т. Следует отметить, что обогащение битумной фракции W в этой пробе установлено не прямым его определением в экстракте, а в результате расчетов баланса по разнице его содержания в исходном веществе и в угле после экстракции битума. Прямое определение в 6 пробах показало низкое содержание W в битумной фракции (0,40; 0,73; 0,75; 0,86; 1,7 и 1,9 г/т) при его содержании в исходных пробах угля от 151 до 563 г/т. Учитывая низкий выход битумоидов в изученных бурых углях и низкое содержание в них металла, можно сделать заключение, что роль их в накоплении W в углях весьма незначительна.

Основное количество W переходит в щелочной экстракт при извлечении из угля гумусовых кислот 1 % NaOH. Затем путем подкисления щелочного раствора производится осаждение твердых ГК. Выход W в щелочной экстракт колеблется от 79,2 до 99,5 %, в основном выше 96 %. Выход во фракцию свободных ГК колеблется от первых процентов до 96,6 % (табл. 2). Во всех случаях свободные ГК существенно обогащены W по сравнению с исходным углем. При этом следует иметь в виду, что измеренное в извлеченных и осажденных свободных ГК содержание W может быть заниженным по сравнению с его содержанием в ГК в угле до их извлечения в щелочной экстракт. Причина в том, что в процессе экстракции свободных ГК из исходного угля они насыщаются избытком Na, который не удаляется полностью при последующем промывании извлеченных твердых ГК дистиллированной водой. Содержание Na в извлеченных ГК колеблется от 0,2 до 21 %. Возможен также переход части W из ГК в ионную форму в процессе подкисления щелочной вытяжки в связи с частичным разрушением хелатных комплексов под воздействием 5 % HCl.

С другой стороны, возможно частичное растворение первичных нано-микроминеральных фаз W в исходном угле нагретым раствором 1 % NaOH и переходом их в щелочной раствор. Низкая концентрация щелочи в растворе и невысокие температуры обработки исходного угля позволяют пренебречь возможным растворением минеральных соединений W. Известно, что щелочное разложение минералов W (шеелит, вольфрамит, гюбнерит, ферберит) проводят в автоклаве при T выше 180 °C [35, 36]. При низких температурах этот процесс не идет.

Таблица 2. Выход вольфрама во фракции группового состава бурого угля

Table 2. W yield in brown coal phases

Групповой состав угля Coal phases	Выход фракций, % Phase yield, %	Содержание W, г/т W content, ppm	Выход W во фракции, % W yield into phases, %
СУ-56-18			
Исходный уголь/Initial coal	100	563	100
Толуольный экстракт (битум)/Toluene extract (bitumen)	1,3	0,4	0,01
Свободные ГК/Free humic acids	10,7	1287	24,4
Низкомолекулярные органические кислоты и потери Low molecular weight organic acids and losses	1,5	28200*	75,1
Остаточный уголь/Residual coal	86,5	3,1	0,5
СУ-103-19			
Исходный уголь/Initial coal	100	413	100
Толуольный экстракт (битум)/Toluene extract (bitumen)	1,1	0,86	0,02
Свободные ГК/Free humic acids	24,4	782	46,2
Низкомолекулярные органические кислоты и потери Low molecular weight organic acids and losses	4,6	4635*	51,7
Остаточный уголь/Residual coal	69,9	12,4	2,1
ПК-14-18			
Исходный уголь/Initial coal	100	7,0	100
Толуольный экстракт (битум)/Toluene extract (bitumen)	0,2	1,5*	0,1
Свободные ГК/Free humic acids	3,8	35,8	19,6
Низкомолекулярные органические кислоты и потери Low molecular weight organic acids and losses	7,6	69,8*	76,5
Остаточный уголь/Residual coal	88,4	0,3	3,8
МАЗ-31-21			
Исходный уголь/Initial coal	100	194,5	100
Толуольный экстракт (битум)/Toluene extract (bitumen)	0,1	0,74	0,01
Свободные ГК/Free humic acids	5,9	794	24,1
Низкомолекулярные органические кислоты и потери Low molecular weight organic acids and losses	11,4	1229*	72,0
Остаточный уголь/Residual coal	82,7	9,2	3,9
Аз-41-09			
Исходный уголь/Initial coal	100	0,38	100,0
Толуольный экстракт (битум)/Toluene extract (bitumen)	1,5	0,31*	1,2
Свободные ГК/Free humic acids	40,7	0,39	42,3
Низкомолекулярные органические кислоты и потери Low molecular weight organic acids and losses	2,5	7,0*	45,9
Остаточный уголь/Residual coal	55,3	0,07	10,6
Пр-22-19			
Исходный уголь/Initial coal	100	151,4	100
Толуольный экстракт (битум)/Toluene extract (bitumen)	0,37	0,73	0,4
Свободные ГК/Free humic acids	4,4	715	20,7
Низкомолекулярные органические кислоты и потери Low molecular weight organic acids and losses	0,1	114700*	75,5
Остаточный уголь/Residual coal	97,4	5,4	3,5
Тиг-7-10			
Исходный уголь/Initial coal	100	39,5	100
Толуольный экстракт (битум)/Toluene extract (bitumen)	1,2	1,4*	0,1
Свободные ГК/Free humic acids	16,4	338	96,6
Низкомолекулярные органические кислоты и потери Low molecular weight organic acids and losses	3,9	<1,0	<0,1
Остаточный уголь/Residual coal	78,5	1,7	3,3
Тиг-21-10			
Исходный уголь/Initial coal	100	14,6	100
Толуольный экстракт (битум)/Toluene extract (bitumen)	1,4	12,5*	1,2
Свободные ГК/Free humic acids	5,5	86,8	32,4
Низкомолекулярные органические кислоты и потери Low molecular weight organic acids and losses	0,4	1707*	46,8
Остаточный уголь/Residual coal	92,7	3,1	19,5

Примечание: * – получено расчетным путем.

Note: * – calculated.

Также можно предположить частичное растворение тунгстита при его наличии в угле. Кроме того, в углях, обогащенных W, часто присутствуют Fe-Mn оксиды, где металл находится в сорби-

рованной форме. Их разрушение под действием щелочи и переход W в щелочной раствор в форме аниона наиболее вероятны из всех рассмотренных случаев.

Вторая часть щелочного экстракта – это остаток после извлечения свободных ГК. Ранее на ограниченном материале (2 пробы) было показано, что наибольший выход W характерен для фракции, представляющей собой смесь низкомолекулярных ГК и водорастворимых форм W [19]. В исследованной партии проб на эту фазу приходится от 45,9 до 76,5 % от общего количества W в пробе (табл. 2). Только одна проба из Тарбагатайского месторождения показала незначительный вклад этой фракции в общий баланс металла. Возможно нахождение в этой фракции W в составе фульвокислот, низкомолекулярных ГК в ионной форме, а также в фазе не диагностируемых наноминералов. Электронно-микроскопическое исследование высокого разрешения (>5 nm) этой фракции не выявило каких-либо минеральных фаз W. Во фракции свободных ГК встречаются единичные частицы, состоящие из Со и Сг с добавками 6–8 % W, что позволяет связать их наличие с загрязнением пробы в процессе пробоподготовки.

Для оценки роли ГК, фульвокислот, низкомолекулярных органических кислот и других водорастворимых соединений W щелочные вытяжки трех проб были исследованы более детально. Результаты представлены в табл. 3.

Эти исследования показывают, что в щелочном экстракте основная масса W (88–76 %) сконцентрирована в ГК. На примере образца Су-103-19 можно видеть, что выделение свободных ГК в виде твердого осадка путем подкисления щелочного экстракта избытком соляной кислоты сопровождается разрушением W-гуматных комплексов и переводом части металла в раствор. В этом случае выход W во фракцию свободных ГК составляет лишь 46,2 % (табл. 2). В варианте выделения ГК при строго контролируемом pH в высокомолекулярную фракцию переходит более 80 % W (табл. 3). По нашим неопубликованным данным, при pH ниже 2 действительно происходит частичное высвобождение W из гуматов в раствор. Доля устойчивых комплексов W при pH=0,5 колеблется от 35 до 70 % по сравнению с pH=2, где она превышает 80 %.

Близкое соотношение наблюдается для образцов Су-56-18 и Су-51-18. Оба образца в месторождении расположены в непосредственной близости друг к другу и представляют Ge-угольную руду. В первом случае (Су-56-18) с фракцией свободных ГК, выделяемых по традиционной методике с подкислением раствора до pH<1, связано 24,4 % W (табл. 2), а во втором (Су-51-18) с фракцией высокомолекулярных ГК, отделяемых при pH>2, – 80 % W (табл. 3). При этом в щелочной экстракт в обоих образцах переходит 99,5 % W в пробе.

Оба примера свидетельствуют о том, что процесс выделения ГК путем повышения кислотности

раствора приводит к разрушению части гуматных комплексов W.

Таблица 3. Выход вольфрама во фракции группового состава бурого угля с детальным анализом щелочного экстракта

Table 3. W yield in brown coal phases with the detailed analizez of alkaline extract

Групповой состав угля Coal phases		Выход фракций, % Phase yield, %	Содержание W, г/г W content, ppm	Выход W во фракции, % W yield into phases, %
СУ-51-18				
Исходный уголь/Initial coal		100	504	100
Толуольный экстракт (битум) Toluene extract (bitumen)		2,0	0,75	0,003
Щелочной экстракт (1 % NaOH) Alkaline extract	Сумма/Sum	33	1521	99,6
	ГК/Humic acids	26,9	1493	79,7
	Фульвокислоты/Fulvic acids	2,75	550	3,0
	Положительно заряженные молекулы Positively charged molecules	0,35	3456	2,4
	Несорбируемые компоненты Non-sorbing components	0,2*	1266	0,5
	Анионы, низкомолекулярные органические кислоты Anions, low molecular weight organic acids	2,8	2520	14,0
Остаточный уголь/Residual coal		65	3,2	0,41
СУ-103-19				
Исходный уголь/Initial coal		100	496	100
Толуольный экстракт (битум) Toluene extract (bitumen)		1,9	1,7	0,01
Щелочной экстракт (1 % NaOH) Alkaline extract	Сумма/Sum	34,7	1377	96,3
	ГК/Humic acids	30,6	1373	84,7
	Фульвокислоты/Fulvic acids	3,1	368	2,3
	Положительно заряженные молекулы Positively charged molecules	0,45	1168	1,1
	Несорбируемые компоненты Non-sorbing components	0,15*	2148	0,65
	Анионы, низкомолекулярные органические кислоты Anions, low molecular weight organic acids	0,4	9440	7,6
Остаточный уголь/Residual coal		63,4	29	3,7
СУ-37-18				
Исходный уголь/Initial coal		100	292	100
Толуольный экстракт (битум) Toluene extract (bitumen)		1,2	1,9	0,01*
Щелочной экстракт (1 % NaOH) Alkaline extract	Сумма/Sum	31,8	909	99,0
	ГК/Humic acids	29,7	740	75,3
	Фульвокислоты/Fulvic acids	1,6	1120	6,1
	Положительно заряженные молекулы Positively charged molecules	0,21	6880	4,9
	Несорбируемые компоненты Non-sorbing components	0,06*	7075*	1,5
	Анионы, низкомолекулярные органические кислоты Anions, low molecular weight organic acids	0,23	14200	11,2
Остаточный уголь/Residual coal		67	4,2	1,0

Примечание: расчетные данные/Note: calculated.

По-видимому, эти относительно неустойчивые комплексы разрушаются и при прямом воздействии HCl на уголь и при его ступенчатой деминерализации [7].

Следующая по представительности фракция в составе щелочной вытяжки – это граппа анионов и низкомолекулярных органических кислот. В ней сконцентрировано 7,9–14,0 % валового W угля. Наиболее вероятный источник анионов – это сорбированное вещество, в том числе сорбция на гидроокислах Fe и Mn. Эти формы можно пропорционально соотнести с органическим и минеральным веществом угля. Выход W в эту фракцию согласуется с результатами по его извлечению из углей ацетатом аммония [7]. Принято считать, что ацетат аммония извлекает сорбированную форму химического элемента. Близкий коэффициент извлечений W в эту фракцию для бурых и каменных углей позволяет предположить, что возможным преимущественным его источником являются Fe-Mn оксиды. Сорбция W на Fe-Mn оксидах является одним из основных механизмов осаждения его из вод в зоне гипергенеза [37, 38].

Таким образом, исследование группового состава углей свидетельствует о том, что в углях низкой стадии углефикации (бурые угли) значительно преобладают формы W, связанного с органическим веществом, преимущественно гумусового ряда. Минеральные фазы имеют резко подчиненное значение. Это отчетливо видно для аномально обогащенных W углей. Такой баланс сохраняется и для изученных углей с рядовым, в том числе нижекларковым, содержанием металла.

Исследование форм нахождения W в углях методом инфракрасной спектроскопии

Метод инфракрасной спектроскопии позволяет зафиксировать основные типы соединений W с органическим и минеральным веществом угля и оценить их роль в концентрировании металла в углях. С этой целью изучены 29 проб угля из месторождения Манай-Ажил, аномально обогащенного W. Также исследованы 2 пробы угля германий-угольного месторождения Спецугли и извлеченные из них фракции гуминовых кислот и битумов (табл. 4). Исследования показывают, что в углях преобладают органически связанные формы вольфрама. Ранее [19] при изучении форм нахождения W в углях месторождения Спецугли были установлены формы связи металла с органическим веществом в виде дибензолвольфрама $[W(C_6H_6)_2]$, гексаметилвольфрама $[W(CH_3)_6]$, а также вольфрамат-иона $[WO_4^{2-}]$. Кроме этого, выявлено распространенное металлорганическое соединение – гексакарбонил (карбонил) вольфрама $[W(CO)_6]$ в виде тройной связи W с оксидом углерода [39, 40]. На ИК-

спектре оно регистрируется двумя формами связи: двойной (C=O) и одинарной (W-CO).

В образце угля СУ-56-18 с аномально высоким содержанием W установлено несколько форм металлорганических соединений: 49,3 % – $[W(C_6H_6)_2]$, 27,5 % – $[W(CO)_6]$, 12,4 % – $[W(CH_3)_6]$ и 10,8 % – $[WO_4^{2-}]$, которые в сумме связей углерод–водород и углерод–углерод составили 61,7 %, а углерод–кислород – 38,3 % (табл. 4).

В образце угля (СУ-103-19) соотношения форм связи несколько отличаются. Это 59,7 % – $[W(C_6H_6)_2]$, 13,6 % – $[W(CO)_6]$, 14,0 % – $[W(CH_3)_6]$ и 12,7 % – $[WO_4^{2-}]$, что в сумме связей углерод–водород и углерод–углерод составляют 73,7 %, а углерод–кислород – 26,3 % (табл. 4).

Таблица 4. Распределение форм связей вольфрама в углях, извлеченных из них битумах и ГК

Table 4. Distribution of tungsten bond forms in coal, extracted bitumen, and humic acids (HA)

Полосы, см ⁻¹ Bands, cm ⁻¹	Металлоорганический комплекс Metal-organic compound	Форма связи Bond type	СУ-56-18		СУ-103-19	
			Уголь Coal	Битум Bitumen	Уголь Coal	ГК/HA
%						
3012	$W(C_6H_6)_2$	vCH _{ar}	0,28	1,0	0,3	<0,01
2896		vCH _{al}	6,3	8,4	1,8	0,01
1412		vCC _{орг}	3,8	7,6	8,2	1,9
985		δCH	7,8	15,6	16,4	8,8
963		vCC _{н/орг}	6,7	14,5	14,8	8,5
882		νπ-CH _{цикл}	7,3	10,7	6,3	8,2
798		δπ-CH _{цикл}	9,2	10,2	10,3	12,6
386		качание кольца* ring rocking*	8,2	4,4	1,6	7,2
Сумма/sum			49,3	72,3	59,7	47,2
482	$W(CH_3)_6$	v(MC)	12,4	6,9	14,0	9,4
2126	$W(CO)_6$	v(C=O)	0,04	0,09	<0,1	1,0
2021			0,24	0,25	<0,1	1,1
1998			0,3	0,2	<0,1	1,6
426		10,0	4,9	5,1	8,8	
410		v(M-CO)	9,1	5,0	8,6	8,7
374			7,7	3,9	<0,1	5,9
сумма			27,5	14,3	13,7	27,1
650–600	WO_4^{2-}	Анионная Anionic	10,8	6,5	12,7	16,3
Количество углеводородных и углеродных связей Number of hydrocarbon and carbon bonds			61,7	79,3	73,7	56,6
Количество кислородных связей Number of oxygen bonds			38,3	20,7	26,3	43,4
Общее количество связей Total number of bonds			100,0	100,0	100	100

Примечание: * – качание углеродного ароматического кольца.

Note: * – carbon aromatic ring rocking.

Из этих данных следует, что преобладают бескислородные связи. На кислородные связи в сумме приходится не более 40 % W, в том числе на ани-

онную форму – менее 13 % $[\text{WO}_4^{2-}]$. Эти значения хорошо согласуются с данными изучения группового состава угля (табл. 3), согласно которым на анионную фазу и минеральный остаток в сумме приходится от 11,3 до 14,4 % валового W в пробе. Следовательно, минеральная фаза в общем балансе вещества не превышает эти 13 %.

Исследование битумной (толуоловой) и щелочной (1 % NaOH) вытяжек показало, что формы вольфрама в них сильно различаются (табл. 4). Для толуоловой вытяжки характерна повышенная доля углеродных и углеводородных связей и пониженная кислородных связей. Это согласуется с особенностями молекулярного состава толуоловой вытяжки [41] и с выводами коллектива авторов [42] о том, что в битумных (углерод–углеводородных) растворах устойчивы формы связи бис(бензол)вольфрам $[\text{W}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]$ и гексаметилвольфрам $[\text{W}(\text{CH}_3)_6]$.

В то же время в ГК, полученных путем осаждения свободных ГК воздействием 5 % HCl на щелочную вытяжку (1 % NaOH), содержание кислородных форм, наоборот, значимо выше. При этом, как нами было отмечено ранее, значительная доля W, оставшаяся в щелочном растворе, также представлена анионом WO_4^{2-} либо в форме свободного иона, либо в форме органоминеральных комплексов с фульвокислотами и другими низкомолекулярными кислотами. Перевод этих ионов в раствор обусловлен разрушением относительно слабых хелатных комплексов W под воздействием раствора HCl при осаждении ГК из раствора.

Исследование 29 проб углей Манай-Ажильского месторождения в Забайкалье, аномально обогащенных вольфрамом, также показало, что вклад ионной формы $[\text{WO}_4^{2-}]$ в валовое содержание металла в углях не превышает 11,3 % при средней величине 6,3 %. Суммарный вклад кислородсодержащих соединений не превышает 24 %.

При корреляционной увязке количества форм связей дибензолвольфрама $[\text{W}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]$ с количеством витринита была выявлена взаимосвязь витринита с валентными алифатическими связями углерод–водород ($r=0,56$) и связями углерод–углерод ($r=0,42$). В структуре показатель, отражающий углеводородную часть органической массы угля, подтверждает ($r=0,90$) связи вольфрама $\nu\text{C-H}$ и $\nu\text{C-C}$ в циклах и алкенах. С витринитом он также коррелирует на уровне $r=0,54$.

Таким образом, ИК-спектроскопия, так же как и другие методы, подтверждает преимущественно органическую форму нахождения W в углях и позволяет оценить долю различных органических комплексов в концентрировании W. На долю минеральной фазы, представленной ионом WO_4^{2-} приходится не более 10,8–12,7 % от валового W в изученных пробах. С учетом того, что в эту фазу, представленную ионом WO_4^{2-} , входят и органические комплексы, вклад минеральной формы в общий баланс металла еще меньше и, вероятно, не превышает той величины, что определена групповым анализом.

Электронно-микроскопические исследования

Электронно-микроскопические исследования коллекции углей с различным содержанием W свидетельствуют о незначительных количествах его минеральных форм, соответствующих его выходу в остаточную фракцию при разделении угля по групповому составу. В месторождении Спецугли с содержанием W в углях 400–800 г/т выявлены отдельные обломки кристаллов шеелита, тунгстита и самородного W (рис. 1).

В углях этого месторождения отмечены также почкоподобные образования гидроксидов Fe и Mn, обогащенные Ge, As и W, предположительно сорбционной формы. Хорошо видна их вторичная природа по отношению к поверхности, на которой они сформировались (рис. 2).

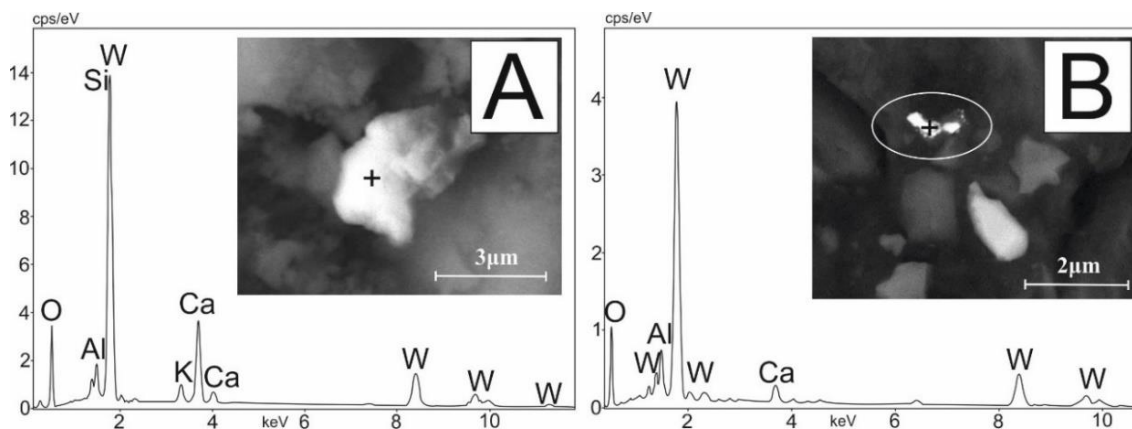


Рис. 1. Шеелит (А) и самородный W (В) в углях месторождения Спецугли
 Fig. 1. Sheelite (A) and native W (B) in coal from the Spetsugli deposit

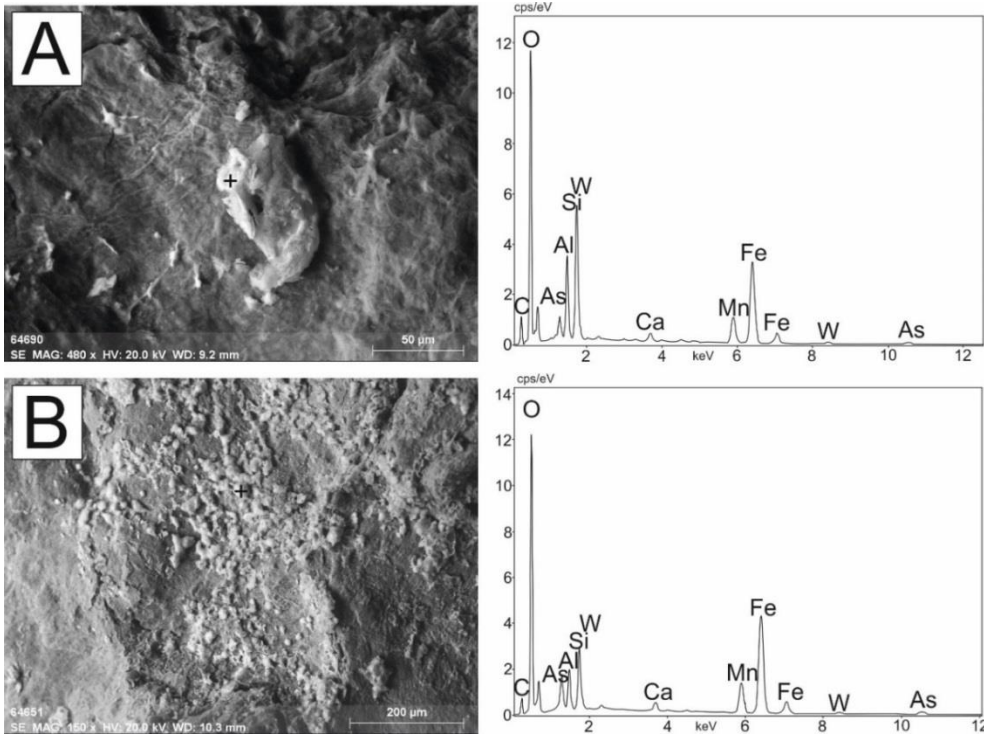


Рис. 2. Электронно-микроскопические снимки железо-марганцевых корок в углях и их рентгеновские спектры: A) Ge – 0,47 %, As – 5,5 %, W – 2,0 %; B) Ge – 0,24 %, As – 5,1 %, W – 1,4 %

Fig. 2. Electron microscopic images of iron-manganese crusts in coal and their X-ray spectra: A) Ge – 0.47%, As – 5.5%, W – 2.0%; B) Ge – 0.24%, As – 5.1%, W – 1.4%

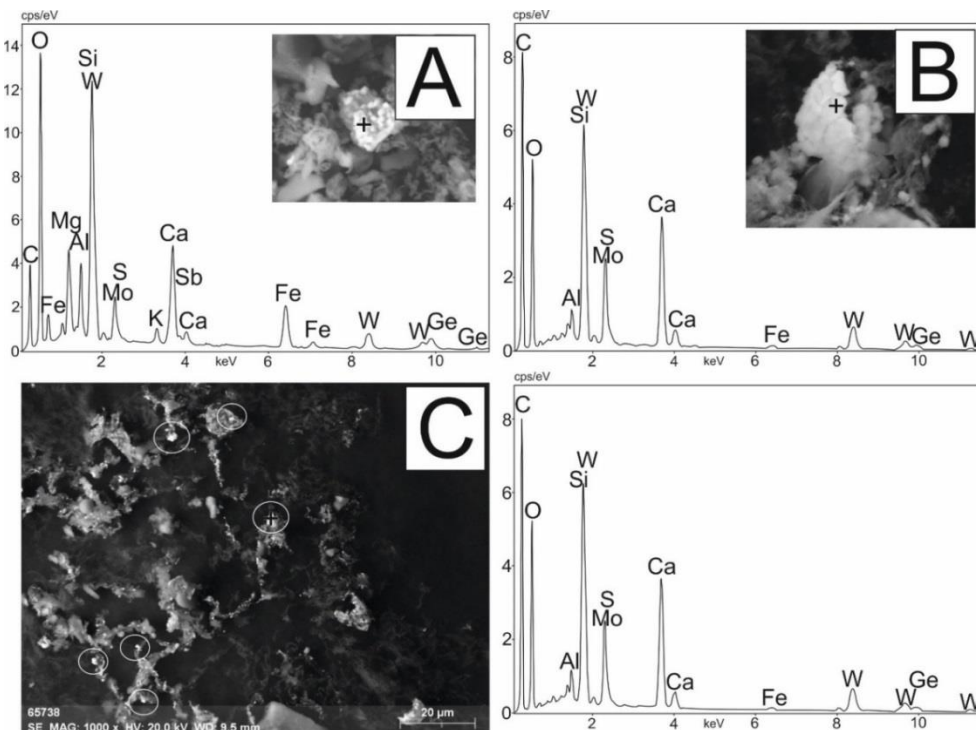


Рис. 3. Агрегат Mo-Sb-Ge-Ca-Fe-W-O состава в золе погребенной древесины месторождения Спецугли (A); Агрегат Mo-S-Ca-W-O состава в золе ГК германиеносного угля месторождения Спецугли (B, C); (B) детальное изображение содержащего W агрегата, (C) общий вид. Все яркие светлые агрегаты содержат W

Fig. 3. Mo-Sb-Ge-Ca-Fe-W-O aggregate in ash of buried wood from the Spetsugli deposit (A). Mo-S-Ca-W-O aggregate in the ash of humic acids of germaniferous coal from the Spetsugli deposit (B, C); (B) detailed image of the W-containing aggregate, (C) general view. All bright light aggregates contain W

На отчетливую связь W с органическим веществом указывает наличие в зольном остатке пробы углефицированной древесины, обогащенной Ge (0,53 %), Sb (0,27 %), Hg (2,2 г/т), V (200 г/т), As (52 г/т), Mo (90 г/т), U (24 г/т) и W (490 г/т), агрегатов Mo-Sb-Ge-Ca-Fe-W-O состава, содержащих до 18 % W (рис. 3, А).

Состав подобных образований в золе древесины переменный с различным соотношением элементов. Различные соотношения элементов могут быть обусловлены геохимической зональностью в пределах конкретного древесного обломка, обусловленной различной миграционной способностью элементов в процессе инфильтрации или диффузии ионов металлов при движении растворов в теле захороненной древесины.

Аналогичные агрегаты переменного состава сформировались в результате озоления свободных ГК, извлеченных из германиеносного угля (проба Су-103-19). Если в случае с древесиной не исключено формирование минеральных фаз на стадии, предшествующей ее озолению, то во фракции ГК минералообразование происходило исключительно в период их озоления. В составе новообразований преобладают W (30 %), O (42 %) и Ca (18 %). Кроме того, в некоторых случаях отмечены в значимых количествах S (4,4 %) и Mo (3 %) (рис. 3, В, С).

Следует отметить характерную Ca-Fe-W-O ассоциацию элементов с формированием соответствующих агрегатов в золе угля, золе свободных ГК и в золе регенерированных из гуматов ГК. Как следует из приведенных данных, это не минеральная форма шеелит-ферберит с различным соотношением Ca и Fe в углях. По-видимому, связь W с Ca и Fe обусловлена составом исходного вещества (шеелит, вольфрамит), послужившего источником W в органическом веществе угля. Соотношение элементов в разных участках исследуемого зольного остатка различно. Содержание W может снижаться до 1 % или, наоборот, возрастать до 36 %, а содержание кальция – падать до 1 %. В последнем случае возрастает содержание Fe вплоть до 51 %. Все эти факты формирования вольфрамоносной золы в таких специфических образованиях подтверждают гидрогенный механизм накопления W в углях и указывают на преимущественно органическую форму его нахождения в угле с аномальными его концентрациями.

В зрелых углях высоких стадий углефикации роль ГК снижается и, вероятно, увеличивается доля минерального вещества в концентрировании W. В процесс углефикации в результате преобразования органического вещества происходит высвобождение W. Высвобожденный металл может выноситься [43] либо формировать аутигенные минералы. Если в слабометаморфизованных углях в составе мине-

ральной фазы W преобладает кластогенная фаза – обломки шеелита, вольфрамита, гюбнерита или ферберита, то в каменных углях и антрацитах появляются дополнительные фазы самородного W, тунгстита, филлотунгстита и, возможно, низкотемпературного шеелита. Мелкие частицы (менее 1 мкм) такого состава выявлены, например, в углях Ольжерасского месторождения Кузбасса, в Минусинском бассейне (рис. 4) и в антрацитах Горловского бассейна.

В углях Убрусского месторождения девонского возраста выявлена частица размером 5×2 мкм, соответствующая по составу филлотунгститу. Наряду с ней установлены минеральные наночастицы Fe-Mn-Ca-W-O состава. В целом низкие содержания W в изученных каменных углях не благоприятны для формирования его собственных минералов, поэтому аутигенная минерализация в них редка. Однако сам факт выявления четырех его минеральных микрочастиц в образце, содержащем менее 1 г/т W, свидетельствует о возможном существенном возрастании доли минеральной формы нахождения элемента в каменных углях по сравнению с бурами. Этот вывод, пока имеющий характер гипотезы, подтверждается многими фактами, но есть и исключения. Так, например, в обогащенных W (7,2 г/т) каменных углях пласта Двухаршинный (Минусинский бассейн) в процессе детальных электронно-микроскопических исследований не выявлено ни одной его минеральной частицы.

Обсуждение результатов

Проведенные исследования форм нахождения W в углях с разными уровнями его накопления свидетельствуют о том, что преобладает неминеральная форма. Комплексные исследования выполнены для углей низкой степени углефикации (марки Б1-Б3). Для каменных углей выполнены только корреляционный анализ и электронно-микроскопические исследования, но они также указывают на превалирующую роль органического вещества в концентрировании W.

Все результаты исследований свидетельствуют о преимущественно неминеральной форме нахождения W в углях. Они согласуются с немногочисленными данными других авторов. Единственной диссонирующей работой являются результаты селективного ступенчатого выщелачивания, опубликованные в обобщающей статье по формам нахождения 42 элементов-примесей в углях [7]. В настоящем исследовании эта методика не применялась в связи с неоднозначностью интерпретации результатов.

Такие исследования выполнены коллективом авторов [7] для представительной коллекции образцов бурых и каменных углей.

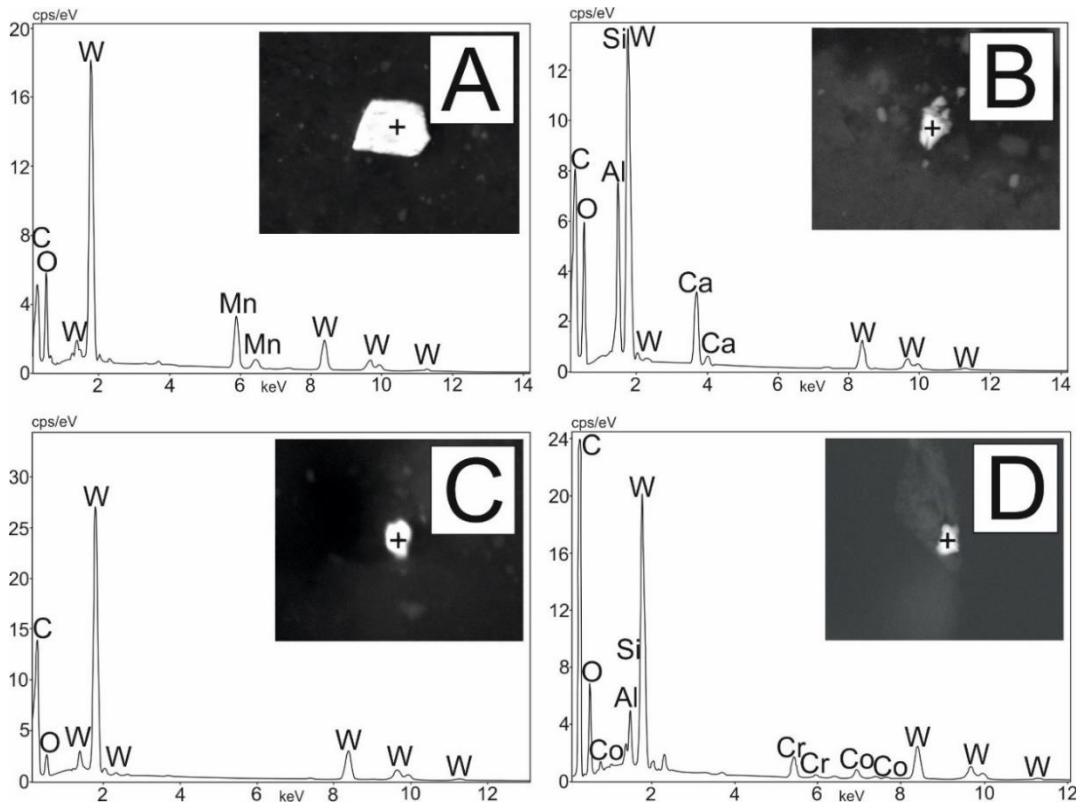


Рис. 4. Вольфрамит (A), шеелит (B) и самородный W (C) в углях пласта Великан-I, Черногорское месторождение, Минусинский бассейн. Самородный W (D) в углях пласта XI, Ольжерасское месторождение, Кузбасс
Fig. 4. Wolframite (A), scheelite (B) and native W (C) in coals of the Velikan-I coal seam, Chernogorskoe deposit, Minusinsk Basin. Native W (D) in coal of Seam XI, Olzherasskoe deposit, Kuzbass

Несмотря на совершенно иные результирующие выводы, на наш взгляд, проведенные авторами исследования не противоречат полученным нами результатам. Отметим, что сами результаты выщелачивания не подвергаются сомнению. В то же время их интерпретация, исходя из полученных новых данных, по-видимому, требует некоторой корректировки.

Согласно опубликованным данным [7], ацетат аммония удалил около 7,5 % (0–25 %) W из образцов битуминозного угля и немного больше (10 %, диапазон 0–30 %) из пяти низкосортных углей. Эти результаты интерпретируются как извлечение сорбированных форм W, что согласуется с более высокой сорбционной способностью бурых углей по сравнению с каменными. Обработка HCl обеспечила извлечение 10 % (0–25 %) W из 14 образцов битуминозного угля и почти 10 % (5–15 %) из низкокачественных углей. Соляная кислота обуславливает разрушение карбонатов, возможно, шеелита, а также, частично, хелатов, типичных для гумусовых кислот [6]. Модификации вольфрамита (ферберит и гюбнерит) соляной кислотой в условиях эксперимента практически не разлагаются. Обработкой угля HF извлекли наиболее значительные количества металла – около 30 % (10–50 %) W из битуми-

нозных углей и 45 % (40–50 %) из пяти низкосортных углей. Интерпретация этого результата в свете полученных нами данных представляется иной, чем представлена в работе. Как следует из проведенных нами исследований, количество минеральной фазы W в изученных пробах не превышает 13 %, а обычно менее 5 % (табл. 4). Основная масса W сконцентрирована в ГК. Для координации функциональных группировок ГК необходимо присутствие металла в катионной форме. В то же время в слабокислой и нейтральной среде торфяного болота или бурого угля основная масса W представлена анионами или вольфрамовой кислотой [44]. Г.М. Ескенази [45] допускает присутствие в кислой среде катиона WO_2^{2+} – аналога уранил-иона. С ее предположением согласуются и эксперименты по комплексообразованию W с органическими соединениями [46]. В последнем случае из раствора Na_2WO_4 формируются комплексы с катионом WO_2^{2+} . Максимальная эффективность формирования комплексов характерна для pH=3,3–4,8, но процесс идет и в околонеutralной среде. Близкие результаты получены при исследовании форм соединения W с гуминовыми и фульвокислотами [47]. Согласно этим данным, около 46 % W в ГК в результате реакции комплексообразования вос-

становлены из W (VI) до W (V). По аналогии с уранил-карбонатными комплексами можно допустить, что при обработке HF в случае избытка иона F^- ($F^- \gg CO_3$) произойдет разрушение W-органических комплексов и W перейдет в раствор [48]. Этим процессом разрушения органических комплексов W под действием иона F^- и обусловлен значительный выход металла из бурых углей при воздействии на них HF. Азотная кислота извлекла около 15 % (0–30 %) W из битуминозных углей и 5 % (0–5 %) из углей низкого ранга. Роль азотной кислоты принято интерпретировать как фактор, определяющий разрушение сульфидов и, отчасти, органического вещества [4]. Фактов наличия сульфидов W в углях не известно. По-видимому, здесь также определяющую роль играет органика. Итоговые показатели для выщелачивания W составили 60 % (45–85 %) для битуминозных углей и 70 % (60–75 %) для углей низкого ранга [7]. Как следует из приведенного выше обоснования, основная масса выщелоченного W связана с органическим веществом. Оставшиеся не выщелоченными 30–40 % W, по-видимому, также связаны с органическим веществом и представлены устойчивыми комплексами, образованными за счет химической координации катионов между функциональными группами [49, 50]. Эти связи весьма устойчивы, и для их разрыва требуется большое количество энергии. Эти комплексы извлекаются в щелочную вытяжку из бурых углей вместе с ГК. Итоговый выход W в щелочную вытяжку 1 % NaOH колеблется от 80 до 99 % (табл. 2, 3). В то же время остаточное количество W в ГК после воздействия HCl для ее осаждения сопоставимо с величинами остаточного количества металла в угле после ступенчатого выщелачивания [7].

Из полученных нами данных следует, что в бурых углях изученных месторождений с минеральной фазой связано не более 15 % металла, в основном менее 5 %. Исследование минеральных включений в углях разных стадий углефикации показало, что минеральные фазы представлены в основном вольфраматами: шеелитом, вольфрамитом, гюбнеритом и ферберитом. В меньшей степени выявлен тунгстит, филлотунгстит и самородный W. Тунгстит чаще встречается в более метаморфизованных углях. Возможно, это новообразованные минералы, сформировавшиеся в результате преобразования гумусового органического вещества с потерей кислородных функциональных групп и высвобождением ионов WO_2^{2+} . Известны единичные находки самородного W [14, 16]. В процессе исследований при изучении предварительно обработанных в лаборатории углей (дробление, истирание) в качестве примесей часто выявляются фазы, состоящие из W и Co; Co, Cr и W. Соотношение элементов здесь таково, что позволяет интерпрети-

ровать их как искусственные твердые сплавы соответствующих марок либо как стеллиты. Одним из фактов, подтверждающих такую интерпретацию, является находка таких образований во фракции ГК. По-видимому, они попадают в пробу в процессе пробоподготовки.

Исследование органического вещества бурого угля с разделением его на групповые составляющие: битумы, гуминовые вещества и остаточный уголь, показало, что с органическим веществом связано более 80 % W в каждом из изученных образцов, в основном более 95 %. При этом основной фазой-концентратом W в бурых углях, особенно в аномально обогащенных металлом, служат ГК. На высокомолекулярные ГК приходится 76–88 % валового содержания W в исследованных образцах.

В зрелых углях высоких стадий углефикации роль ГК снижается и, вероятно, увеличивается доля минерального вещества в концентрировании W. В процесс углефикации в результате преобразования органического вещества происходит высвобождение части W. Высвобожденный металл может выноситься [43] либо формировать аутигенные минералы. На возможную потерю W в процессе углефикации указывает более низкий его кларк для каменных углей (0,99 г/т) по сравнению с бурыми (1,2 г/т) [1]. Различия не существенны, но в совокупности с другими данными подтверждают факт потерь элемента при метаморфизме. На вынос W при возрастании степени метаморфизма углей указывает и обогащение им вод глубоких горизонтов месторождений каменного угля. Для таких месторождений характерен содовый состав подземных вод [51], благоприятный для миграции этого металла. По единичным неопубликованным данным О.Е. Лепокуровой, содержание W в водах глубоких горизонтов Кузбасса (1060 м) достигает 4,4 мкг/л, при том что в поверхностных водах содержится не более 0,04 мкг/л.

В обобщении Я.Э. Юдовича и М.П. Кетрис [9], со ссылкой на исследования углей Шурабского месторождения Таджикистана и Александрийского месторождения Донецкого бассейна [52], отмечено повышенное содержание W в битумных вытяжках. Эти результаты, по мнению авторов, указывают на связь W с компонентами группы лейптинита и свидетельствуют о присутствии первично растительного W в углях. Следует отметить, что изученные угли Шурабского и Александрийского месторождений крайне бедны W (4,0 и 3,0 г/т в золе угля). Его содержание в золе битума не превышает 10 г/т [52]. При зольности бурогоугольных битумов, как правило, не превышающей 1 %, это также ничтожно малые величины (менее 0,1 г/т в органическом веществе). Единичные определения содержания W в битумах аномально обогащенных им углей

Павловского, Манай-Ажилского и Ванчинского месторождений (табл. 2, 3) также указывают на незначительное его концентрирование в данной фракции. Во всех случаях прямого определения содержания W в битумах (7 определений) оно не превышает 1,9 г/т, обычно менее 1 г/т. Следовательно, битумы исследованных месторождений не являются концентраторами W, и их роль в накопления элемента в углях незначительна.

Эти данные не противоречат установленным фактам накопления W в травянистых и древесных растениях. На возможность биогенного накопления W в угле указывают факты аномального его концентрирования в современных растениях, в том числе в различных хвойных (сосна обыкновенная, кедр, лиственница, кедровый стланик) и лиственных (береза, тополь, рододендрон) древесных растениях, в различных осоковых и других травянистых растениях, в мхах и лишайниках [53–55]. Исследования С.Г. Дорошкевич с соавторами [54] показали, что на почвах, обогащенных вольфрамом вблизи Джидинского W-Mo комбината, его содержание в растениях возрастает на порядок. При торфообразовании и углефикации благодаря высокой миграционной способности W перераспределяется в пределах угольного пласта с обогащением при контактовых зонах. Такое проявление «закона Зильберминца» возможно только при достаточно высокой миграционной способности элемента.

Результаты ИК-спектроскопии подтверждают преимущественную связь W с органическим веществом угля. Во всех исследованных пробах на долю потенциально возможной минеральной формы приходится не более 12,7 % W. К таковой можно отнести анионную форму связи (WO_4^{2-}), зафиксированную этим методом.

Специализированные исследования форм нахождения W в аномально обогащенных им углях месторождений Вулантуга и Линканг (Китай) с применением новейших методов показали либо полное отсутствие, либо ничтожную долю минеральных форм W [18]. Имеющиеся данные свидетельствуют о том, что он присутствует преимущественно в кислородсвязанной органической форме, хотя поливольфраматная форма не исключается. Вольфрам присутствует в необычной искаженной октаэдрической форме, возможно, в тригонально-призматической координации 3+3 с O [18]. Отмечено также тонко рассеянное распределение W в исследованных образцах с отсутствием «горячих точек», что исключает наличие собственных минеральных фаз металла.

Исследование коллективом авторов [56] бурых углей Павловского месторождения методом LA ICP MS показало, что концентрация W в витрините и атритовитрините (239–605 г/т) почти на порядок

выше его содержания в глинистом веществе угля (44–66 г/т). Превалирующая роль органического вещества в концентрировании металла в данном случае очевидна. Балансовые расчеты с учетом доли витринита в органическом веществе и зольности угля показывают, что с минеральной частью здесь связано менее 5,0 % W. Этот результат хорошо согласуется с данными исследования группового состава углей этого месторождения (табл. 2, 3), показавшими, что на минеральное вещество приходится не более 4 % металла.

Выводы

В большинстве месторождений угля северной Азии, обогащенных вольфрамом, установлена отрицательная значимая корреляционная связь его содержания в углях и золах углей с зольностью. Отрицательные значимые коэффициенты корреляции типичны для углей всех изученных месторождений, аномально обогащенных вольфрамом. В углях и торфах с рядовыми и нижекларковыми содержаниями W часто отмечается положительная связь с зольностью. При этом во всех без исключения изученных случаях установлена отрицательная связь содержания W в золе угля с зольностью. Отрицательная корреляционная связь содержания W с зольностью указывает на вероятную форму его нахождения в связи с органическим веществом.

Методом анализа группового состава угля установлено, что основным носителем и концентратором W в изученных месторождениях бурых углей и торфов северной Азии является органическое вещество. Вклад минеральной фазы в целом в обогащенных W углях и в углях с рядовым его содержанием не превышает 20 %, обычно менее 5 %. Это подтверждается и данными ИК-спектроскопии, согласно которым с минеральными фазами связано не более 15 % металла в исследованных образцах.

Преобладает связь W с высокомолекулярными гумусовыми кислотами. В аномально обогащенных W бурых углях на фазу гуминовых кислот приходится от 76 до 88 % валового содержания металла. Роль битумов и низкомолекулярных гумусовых кислот в балансе W, при разном его содержании в бурых углях, незначительна.

Минеральные фазы W в качестве основной формы его нахождения для углей не характерны. В небольшом количестве, в качестве единичных находок, выявлены нано-микровключения шеелита, вольфрамита, гюбнерита и ферберита. Основные минеральные фазы связаны с гидроксидами Fe и Mn, в которые W входит в виде примеси в количестве 1–5 % наряду с другими элементами (Ge, As и др.). В более метаморфизованных каменных углях и антрацитах выявлены аутигенные минеральные образования, представленные тунгститом, филло-

тунгститом, самородным W и сложными Fe-Mn-Sa-W-O минеральными фазами.

Исследование показывает, что даже при небольшом выходе гуминовых кислот при щелочной экстракции 1 % NaOH из угля выщелачивается бо-

лее 90 % вольфрама. Это позволяет рассматривать щелочную экстракцию в качестве возможного метода промышленной переработки обогащенных вольфрамом бурых углей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ketris M.P., Yudovich Ya.E. Estimations of clarkes for carbonaceous biolithes: world average for trace element contents in black shales and coals // *Int. J. of Coal Geology*. – 2009. – Vol. 78. – P. 135–148. URL: <https://doi.org/10.1016/j.coal.2009.01.002> (дата обращения 27.04.2024).
2. Mineralogy and geochemistry of Late Permian coals from the Donglin Coal Mine in the Nantong coalfield in Chongqing, southwestern China / J. Chen, P. Chen, D. Yao, Z. Liu, Y. Wu, W. Liu, Y. Hu // *Int. J. of Coal Geology*. – 2015. – Vol. 149. – P. 24–40. URL: <https://doi.org/10.1016/j.coal.2015.06.014> (дата обращения 27.04.2024).
3. Юровский А.З. Минеральные компоненты твердых горючих ископаемых. – М.: Недра, 1968. – 214 с.
4. Finkelman R.B. Modes of occurrence of trace elements in coal // *US Geol. Surv. Open File Rep.* – 1981. – Vol. 81–99. – 322 p.
5. Ескеназу Г., Петров П., Симеонова В. Вольфрамоносность углей некоторых угольных месторождений Болгарии // *Geologica Balcanica*. – 1982. – Vol. 12. – № 1. – P. 99–114.
6. Combustion and leaching behavior of elements in the Argonne Premium Coal Samples / R.B. Finkelman, C.A. Palmer, M.R. Krasnow, P.J. Aruscavage, G.A. Sellers, F.T. Dulong // *Energy Fuels*. – 1990. – Vol. 4. – № 6. – P. 755–766.
7. Finkelman R.B., Palmer C.A., Wang P. Quantification of the modes of occurrence of 42 elements in coal // *Int. J. Coal Geol.* – 2018. – Vol. 185. – P. 138–160. URL: <https://doi.org/10.1016/j.coal.2017.09.005> (дата обращения 27.04.2024).
8. An evaluation of leaching to determine modes of occurrence of selected toxic elements in coal / C.A. Palmer, S.R. Krasnow, R.B. Finkelman, W.M. D'Angelo // *J. Coal Qual.* – 1993. – Vol. 12. – № 4. – P. 135–141.
9. Юдович Я.Э., Кетрис М.П. Ценные элементы-примеси в углях. – Екатеринбург: УрО РАН, 2006. – 538 с.
10. Modes of occurrence of elements in coal: a critical evaluation / S. Dai, R.B. Finkelman, D. French, J.C. Hower, I.T. Graham, F. Zhao // *Earth-Science Reviews*. – 2021. – Vol. 222 – 103815. URL: <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2021.103815> (дата обращения 27.04.2024).
11. Inorganic geochemistry of coal / S. Dai, R.B. Finkelman, J.C. Hower, D. French, I.T. Graham, L. Zhao. Elsevier, 2023. – 438 p. URL: <https://doi.org/10.1016/C2021-0-02977-1> (дата обращения 27.04.2024).
12. Relationships between trace elements and organic matter in coals / S. Qin, Q. Lu, Y. Li, J. Wang, Q. Zhao, K. Gao // *Journal of Geochemical Exploration*, 2018. – Vol. 188. – P. 101–110. URL: <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2018.01.015> (дата обращения 27.04.2024).
13. Середин В.В., Магазина Л.О. Минералогия и геохимия ископаемой древесины Павловского бурогоугольного месторождения (Приморье) // *Литология и полезные ископаемые*. – 1999. – № 2. – С. 158–173.
14. Лаврик Н.А., Литвинова Н.М., Ван-Ван-Е А.П. Самородный вольфрам и другие микроминеральные фазы вольфрама в бурых углях и золе Ушумунского бурогоугольного месторождения и Сутарского проявления (Дальний Восток) // *Вопросы геологии и комплексного освоения природных ресурсов восточной Азии: Третья Всерос. науч. конф.: сб. докладов в 2-х т.* – Благовещенск: ИГиП ДВО РАН, 2014. – Т. 1. – С. 120–123.
15. Лаврик Н.А., Литвинова Н.М. Микроминеральная составляющая бурых углей и золы Ушумунского и Сутарского месторождений (юг Дальнего Востока) и перспективы использования // *Вестник ЗабГУ*. – 2015. – Т. 118. – № 3. – С. 38–47.
16. Ильенко С.С. Самородные элементы в углях и золах углей Азейского месторождения Иркутского угольного бассейна // *Известия Томского политехнического университета*. – 2013. – Т. 323. – № 1. – С. 65–71.
17. Mineralogy and geochemistry of vitrain lens with unique trace element content from the Vulche Pole coal deposit, Bulgaria. / S.V. Vassilev, G.M. Eskenazy, M.P. Tarasov, V.I. Dimov // *Geologica Balcanica*. – 1995. – Vol. 25. – № 3–4. – P. 111–124.
18. Enrichment of germanium and associated arsenic and tungsten in coal and roll-front uranium deposits / B. Etschmann, W. Liu, K. Li, S. Dai, F. Reith, D. Falconer, G. Kerr, D. Paterson, D. Howard, P. Kappen, J. Wykes, J. Brugger // *Chemical Geology*. – 2017. – Vol. 463. – P. 29–49. URL: <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2017.05.006> (дата обращения 27.04.2024).
19. Modes of occurrence of germanium and tungsten in the Spetsugli germanium ore field, Pavlovka brown coal deposit, Russian Far East / S.I. Arbuzov, D.A. Spears, S.S. Plenok, I.Yu. Chekryzhov, V.P. Ivanov // *Ore Geology Reviews*. – 2021. – Vol. 132. – 103986. URL: <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2021.103986> (дата обращения 27.04.2024).
20. Поваренных М.Ю., Мейтов Е.С. Результаты изучения форм нахождения редких и рассеянных элементов в бурых углях Тарбагатайского месторождения (Западное Забайкалье) // *Литология и полезные ископаемые*. – 1995. – № 4. – С. 402–414.
21. Арбузов С.И., Ершов В.В. Геохимия редких элементов в углях Сибири. – Томск: ИД «Д-Принт», 2007. – 468 с.
22. Modes of occurrence of uranium and thorium in coals and peats of Northern Asia / S.I. Arbuzov, S.G. Maslov, A.V. Volostnov, S.S. Il'enok, V.S. Arkhipov // *Solid Fuel Chemistry*. – 2012. – Vol. 46. – № 1. – P. 52–66.
23. Arbuzov S.I., Maslov S.G., Il'enok S.S. Modes of occurrence of scandium in coals and peats (a review) // *Solid Fuel Chemistry*. – 2015. – Vol. 49. – № 3. – P. 167–182. DOI: 10.7868/S0023117715030020
24. Modes of occurrence of rare earth elements in peat from Western Siberia / S.I. Arbuzov, S.G. Maslov, R.B. Finkelman, A.M. Mezhibor, S.S. Plenok, M.G. Blokhin, E.V. Peregudina // *Journal of Geochemical Exploration*. – 2018. – Vol. 184. – P. 40–48. URL: <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2017.10.012> (дата обращения 27.04.2024).
25. Modes of occurrence of rare-earth elements (La, Ce, Sm, Eu, Tb, Yb, Lu) in coals of Northern Asia / S.I. Arbuzov, R.B. Finkelman, S.S. Il'enok, S.G. Maslov, A.M. Mezhibor, M.G. Blokhin // *Solid Fuel Chemistry*. – 2019. – Vol. 53. – № 1. – P. 1–21. URL: <https://doi.org/10.3103/S0361521919010026> (дата обращения 27.04.2024).

26. Возможности инфракрасной спектроскопии диффузного отражения для изучения органических веществ каустобиолитов / В.П. Иванов, А.А. Дмитриенко, И.В. Рычкова, Е.Р. Исаева, Т.В. Тимкин, Д.А. Болдина, М.Г. Пахтаева // *Кокс и Химия*. – 2023. – № 5. – С. 33–46. URL: <https://doi.org/10.3103/S1068364X23700801> (дата обращения 27.04.2024).
27. ГОСТ 9517-94. Топливо твердое. Методы определения выхода гуминовых кислот. – М.: ИПК Изд-во стандартов, 1996. – 11 с.
28. ГОСТ 10969-91 (ИСО 975-85, ИСО 1017-85) Угли бурые и лигниты. Методы определения выхода толуольного экстракта и содержания в нем растворимых в ацетоне веществ (смолистые вещества). – М.: Изд-во стандартов, 1992. – 11 с.
29. Thermal stability of solid and aqueous solutions of humic acid / С. Kolokassidou, I. Pashalidis, C.N. Costa, A.M. Efstathiou, G. Buckau // *Thermochimica Acta*. – 2007. – Vol. 454. – № 2. – P. 78–83. URL: <https://doi.org/10.1016/j.tca.2006.12.022> (дата обращения 27.04.2024).
30. Особенности определения металлоорганических соединений в углеродистых веществах черносланцевых отложений с применением ИК-спектроскопии диффузного отражения / В.П. Иванов, Т.В. Тимкин, Д.А. Болдина, М.Г. Пахтаева // *Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов*. – 2024. – Т. 335. – № 2. – С. 141–156.
31. Nakamoto K. *Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds, part B: applications in coordination, organometallic, and bioinorganic chemistry*. – New Jersey: John Wiley & Sons, 2009. – 400 p.
32. Geochemistry of trace elements in Chinese coals: a review of abundances, genetic types, impacts on human health, and industrial utilization / S. Dai, D. Ren, C.-L. Chou, R.B. Finkelman, V.V. Seredin, Y. Zhou // *In. J. Coal Geology*. – 2012. – Vol. 94. – P. 3–21.
33. Elemental and mineralogical anomalies in the coal-hosted Ge ore deposit of Lincang, Yunnan, southwestern China: key role of N₂-CO₂-mixed hydrothermal solutions / S.F. Dai, P.P. Wang, C.R. Ward, Y.G. Tang, X.L. Song, J.H. Jiang, J.C. Hower, T. Li, V.V. Seredin, N.J. Wagner, Y.F. Jiang, X.B. Wang, J.J. Liu // *Int. J. Coal Geology*. – 2015. – Vol. 152. – P. 19–46. URL: <https://doi.org/10.1016/j.coal.2011.02.003> (дата обращения 27.04.2024).
34. Чечель Л.П., Замана Л.В. Геохимическая типизация техногенно-трансформированных вод Бом-Горхонского вольфрамового месторождения (Восточное Забайкалье) // *Геологическая эволюция взаимодействия воды с горными породами: Сб. Матер. IV Всерос. научной конф.* – Улан-Удэ: Геологический институт СО РАН, 2020. – С. 408–412. DOI: 10.31554/978-5-7925-0584-1-2020-408-412
35. Han Z., Golev A., Edraki M.A. Review of tungsten resources and potential extraction from mine waste // *Minerals*. – 2021. – Vol. 11 (7). – 701. URL: <https://doi.org/10.3390/min11070701> (дата обращения 27.04.2024).
36. Queneau P.B., Beckstead L.W., Huggins D.K. Autoclave soda digestion of scheelite concentrates with feedback control. U.S. Patent No. 4,325,919, 20 April 1982.
37. Иванов В.В. Экологическая геохимия элементов: Справочник. Кн. 5. Редкие d-элементы. – М.: Экология, 1997. – 576 с.
38. Крайнов С.Р., Рыженко Б.Н., Швец В.М. Геохимия подземных вод. Теоретические, прикладные и экологические аспекты. 2-е изд., доп. – М.: ЦентрЛитНефтеГаз, 2012. – 672 с.
39. Кайдаш Е.А., Несмелов Д.Д., Васильева Е.С. Газофазный синтез дисперсных частиц на основе вольфрама и их применение // *Вопросы материаловедения*. – 2008. – № 2 (54). – С. 202–209.
40. Kubas G.J. *Metal dihydrogen and σ-bond. Complexes*. – New York: Kluwer Academic/Plenum Publ., 2001. – 472 p.
41. Шпакодраев К.М., Жеребцов С.И., Исмагилов З.Р. Экстракция и компонентный состав битумоидов твердых горючих ископаемых (обзор) // *Вестник Кузбасского государственного технического университета*. – 2018. – № 1. – С. 169–179. DOI: 10.26730/1999-4125-2018-1-169-179
42. Несмеянов А.Н., Никитина Т.В., Ногина О.В. Методы элементорганической химии: Подгруппы меди, скандия, титана, ванадия, хрома, марганца // *Лантаноиды и актиноиды. Кн. 2.* – М.: Наука, 1974. – С. 644–691.
43. Wei Q., Zhang S. Atomic chemical environment of tungsten in coal: Implication for the evolution of the germanium coal deposits // *Ore Geology Reviews*. – 2022. – Vol. 150. – 105196. URL: <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2022.105196> (дата обращения 27.04.2024).
44. Крайнов С.Р. Геохимия редких элементов в подземных водах (в связи с геохимическими поисками месторождений). – М.: Недра, 1973. – 296 с.
45. Eskenazy G. On the binding form of tungsten in coals // *Chemical Geology*. – 1977. – Vol. 19 (2). – P. 153–159.
46. Кулиев К.А. Изучение реакции комплексообразования молибдена (VI) и вольфрама (VI) с 2,6-дителиол-4-алкилфенолами и гидрофобными аминами // *Вестник СПбГУ. Физика и Химия. Сер. 4.* – 2015. – Т. 2 (60). – Вып. 2. – С. 173–183.
47. Tungsten–humic substances complexation / Z. Xu, X. Liu, J. Peng, C. Qu, Y. Chen, M. Zhang, D. Liang, M. Lei, B. Tie, H. Du // *Carbon Research*. – 2022. – 1:11. URL: <https://doi.org/10.1007/s44246-022-00014-4> (дата обращения 27.04.2024).
48. Основные черты геохимии урана. (2-е издание, стереотипное, исправленное) / В.В. Щербина, Г.Б. Наумов, Е.С. Макаров, В.И. Герасимовский, Н.П. Ермолаев, Л.С. Тарасов, А.И. Тугаринов, В.Л. Барсуков, Н.Т. Соколова, А.В. Коченов, А.И. Германов. – Томск: Изд-во СТТ, 2013. – 374 с.
49. Волков И.В., Поляков Е.В. Комплексообразование гуминовых кислот с микроэлементами: методы и подходы // *Журнал аналитической химии*. – 2023. – Т. 78. – № 12. – С. 1064–1095.
50. Coagulation mechanisms of humic acid in metal ions solution under different pH conditions: a molecular dynamics simulation / Y. Ai, C. Zhao, L. Sun, X. Wang, L. Liang // *Science of The Total Environment*. – 2020. – Vol. 702 (1). – 135072. URL: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.135072> (дата обращения 27.04.2024).
51. Lepokurova O.E. Sodic groundwaters in the southern Kuznetsk Basin: isotopic and chemical characteristics and genesis // *Geochem. Int.* – 2018. – Vol. 56. – № 9. – P. 934–949. URL: <https://doi.org/10.1134/S0016702918090069> (дата обращения 27.04.2024).
52. Геохимическая характеристика бурых витринитовых углей / И.П. Адамчук, В.Н. Сасина, Д.Н. Пачаджанов, З.А. Румянцева // *Изв. АН Тадж. ССР. Отд. физ.-мат., хим. и геол. наук.* – 1985. – № 3 (97). – С. 42–47.
53. Ковалевский А.Л. Биогеохимические поиски рудных месторождений. 2-изд. перераб. и дополн. – М.: Недра, 1984. – 172 с.

54. Оценка состояния почв и растительности г. Закаменска (Бурятия): последствия деятельности Джидинского вольфрам-молибденового комбината / С.Г. Дорошкевич, О.К. Смирнова, Б.В. Дампилова, В.В. Гайдашев // Геозкология, инженерная геология, гидрогеология, геоэкология. – 2016. – № 5. – С. 427–441.
55. Особенности аккумуляции молибдена, вольфрама, меди и рения в биогеохимической пищевой цепи / В.В. Ермаков, С.Ф. Тютиков, В.Н. Данилова, С.Д. Хушвахтова, А.К. Буряк, И.С. Пыцкий, В.Б. Хабаров // Вестник Российского Фонда Фундаментальных Исследований. – 2013. – № 1 (77). – С. 34–38.
56. Вялов В.И., Наставкин А.В., Шишов Е.П. особенности распределения сопутствующих германию промышленно ценных микроэлементов в углях Павловского месторождения (участок «Спецугли») // Химия твердого топлива. – 2021. – № 1. – С. 17–28. DOI: 10.31857/S0023117721010084

Информация об авторах

Сергей Иванович Арбузов, доктор геолого-минералогических наук, профессор отделения геологии Инженерной школы природных ресурсов, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30. siarbuzov@tpu.ru, <https://orcid.org/0000-0001-6378-4103>

Андрей Сергеевич Торопов, кандидат геолого-минералогических наук, научный сотрудник химического факультета, Московский государственный университет, Россия, 119234, г. Москва, ул. Ленинские горы, 1. torop990@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0001-7759-2831>

Сергей Сергеевич Ильенко, кандидат геолого-минералогических наук, старший преподаватель отделения геологии Инженерной школы природных ресурсов, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30. ilenokss@tpu.ru, <https://orcid.org/0000-0002-0216-4485>

Владимир Петрович Иванов, доктор геолого-минералогических наук, профессор отделения геологии Инженерной школы природных ресурсов, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30; ivp2005@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7468-0174>

Алексей Сергеевич Холодов, кандидат географических наук, старший научный сотрудник, Дальневосточный геологический институт ДВО РАН, Россия, 690022, г. Владивосток, пр. 100-летия Владивостока, 159. alex.holodov@gmail.com; <https://orcid.org/0000-0001-6916-0596>

Наталья Владимировна Зарубина, научный сотрудник, Дальневосточный геологический институт ДВО РАН, Россия, 690022 г. Владивосток, пр. 100-летия Владивостока, 159. nat-zarubina@yandex.ru

Владимир Викторович Иванов, кандидат геолого-минералогических наук, ведущий научный сотрудник, Дальневосточный геологический институт ДВО РАН, Россия, 690022, г. Владивосток, пр. 100-летия Владивостока, 159. d159327@yandex.ru

Поступила в редакцию: 03.05.2024

Поступила после рецензирования: 20.05.2024

Принята к публикации: 31.05.2024

REFERENCES

1. Ketris M.P., Yudovich Ya.E. Estimations of clarkes for carbonaceous biolithes: world average for trace element contents in black shales and coals. *Int. J. of Coal Geology*, 2009, vol. 78, pp. 135–148. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.coal.2009.01.002> (accessed 27 April 2024).
2. Chen J., Chen P., Yao D., Liu Z., Wu Y., Liu W., Hu Y. Mineralogy and geochemistry of Late Permian coals from the Donglin Coal Mine in the Nantong coalfield in Chongqing, southwestern China. *Int. J. of Coal Geology*, 2015, vol. 149, pp. 24–40. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.coal.2015.06.014> (accessed 27 April 2024).
3. Yurovskiy A.Z. *Mineral components of solid fossil fuels*. Moscow, Nedra Publ., 1968. 214 p. (In Russ.)
4. Finkelman R.B. Modes of occurrence of trace elements in coal. *US Geol. Surv. Open File Rep.*, 1981, vol. 81–99, 322 p.
5. Eskenazy G., Petrov P., Simeonova V. Tungsten content of coals in some coal deposits of Bulgaria. *Geologica Balcanica*, 1982, vol. 12, no. 1, pp. 99–114.
6. Finkelman R.B., Palmer C.A., Krasnow M.R., Aruscavage P.J., Sellers G.A., Dulong F.T. Combustion and leaching behavior of elements in the Argonne Premium Coal Samples. *Energy Fuels*, 1990, vol. 4, no. 6, pp. 755–766.
7. Finkelman R.B., Palmer C.A., Wang P. Quantification of the modes of occurrence of 42 elements in coal. *Int. J. Coal Geol.*, 2018, vol. 185, pp. 138–160. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.coal.2017.09.005> (accessed 27 April 2024).
8. Palmer C.A., Krasnow S.R., Finkelman R.B., D'Angelo W.M. An evaluation of leaching to determine modes of occurrence of selected toxic elements in coal. *J. Coal Qual.*, 1993, vol. 12, no. 4, pp. 135–141.
9. Yudovich Ya.E., Ketris M.P. *Valuable impurity elements in coals*. Ekaterinburg, UrO RAN Publ., 2006. 538 p. (In Russ.)
10. Dai S., Finkelman R.B., French D., Hower J.C., Graham I.T., Zhao F. Modes of occurrence of elements in coal: A critical evaluation. *Earth-Science Reviews*, 2021, vol. 222, 103815. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2021.103815> (accessed 27 April 2024).
11. Dai S., Finkelman R.B., Hower J.C., French D., Graham I.T., Zhao L. *Inorganic Geochemistry of Coal*. Elsevier, 2023. 438 p. Available at: <https://doi.org/10.1016/C2021-0-02977-1> (accessed 27 April 2024).

12. Qin S., Lu Q., Li Y., Wang J., Zhao Q., Gao K. Relationships between trace elements and organic matter in coals. *Journal of Geochemical Exploration*, 2018, vol. 188, pp. 101–110. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2018.01.015> (accessed 27 April 2024).
13. Seredin V.V., Magazina L.O. Mineralogy and geochemistry of fossil wood of the Pavlovskoe lignite deposit (Primorye). *Litologiya i poleznye iskopaemye*, 1999, no. 2, pp. 158–173. (In Russ.)
14. Lavrik N.A., Litvinova N.M., Van-Van-E A.P. Native tungsten and other micromineral phases of tungsten in lignite and ash of the Ushumun lignite deposit and the Sutar occurrence (Far East). *Issues of geology and integrated development of natural resources in East Asia. Third All-Russian scientific conference*. Blagoveshchensk, IGIP DVO RAN Publ., 2014. Vol. 1, pp. 120–123. (In Russ.)
15. Lavrik N.A., Litvinova N.M. Micro-mineral component of lignites and ash from the Ushumunskoye and Sutarskoye deposits (south of the Far East) and prospects for use. *Vestnik ZabGU*, 2015, vol. 118, no. 3, pp. 38–47. (In Russ.)
16. Ilenok S.S. Native elements in coals and ash of Azeyskoye coal deposit in Irkutsk coal basin. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2013, vol. 323, no. 1, pp. 65–71. (In Russ.)
17. Vassilev S.V., Eskenazy G.M., Tarasov M.P., Dimov V.I. Mineralogy and geochemistry of vitrain lens with unique trace element content from the Vulche Pole coal deposit, Bulgaria. *Geologica Balcanica*, 1995, vol. 25, no. 3–4, pp. 111–124.
18. Etschmann B., Liu W., Li K., Dai S., Reith F., Falconer D., Kerr G., Paterson D., Howard D., Kappen P., Wykes J., Brugger J. Enrichment of germanium and associated arsenic and tungsten in coal and roll-front uranium deposits. *Chemical Geology*, 2017, vol. 463, pp. 29–49. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2017.05.006> (accessed 27 April 2024).
19. Arbuzov S.I., Spears D.A., Ilenok S.S., Chekryzhov I.Yu., Ivanov V.P. Modes of occurrence of germanium and tungsten in the Spetsugli germanium ore field, Pavlovka brown coal deposit, Russian Far East. *Ore Geology Reviews*, 2021, 103986. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2021.103986> (accessed 27 April 2024).
20. Povarennykh M.Yu., Meitov E.S. Results of the study of rare and trace elements in brown coals of Tarbagatay deposit (Western Transbaikalia). *Litologiya i poleznye iskopaemye*, 1995, no. 4, pp. 402–414.
21. Arbuzov S.I., Ershov V.V. *Geochemistry of rare elements in coal of Siberia*. Tomsk, D-Print, 2007. 468 p. (In Russ.)
22. Arbuzov S.I., Maslov S.G., Volostnov A.V., Il'enok S.S., Arkhipov V.S. Modes of occurrence of uranium and thorium in coals and peats of Northern Asia. *Solid Fuel Chemistry*, 2012, vol. 46, no. 1, pp. 52–66.
23. Arbuzov S.I., Maslov S.G., Il'enok S.S. Modes of occurrence of scandium in coals and peats (a review). *Solid Fuel Chemistry*, 2015, vol. 49, no. 3, pp. 167–182. DOI: 10.7868/S0023117715030020
24. Arbuzov S.I., Maslov S.G., Finkelman R.B., Mezhibor A.M., Ilenok S.S., Blokhin M.G., Peregudina E.V. Modes of occurrence of rare earth elements in peat from Western Siberia. *Journal of Geochemical Exploration*, 2018, vol. 184, pp. 40–48. DOI: 10.1016/j.gexplo.2017.10.012
25. Arbuzov S.I., Finkelman R.B., Il'enok S.S., Maslov S.G., Mezhibor A.M., Blokhin M.G. Modes of occurrence of rare-earth elements (La, Ce, Sm, Eu, Tb, Yb, Lu) in coals of Northern Asia. *Solid Fuel Chemistry*, 2019, vol. 53, no. 1, pp. 1–21. DOI: 10.3103/S0361521919010026
26. Ivanov V.P., Dmitrienko A.A., Rychkova I.V., Isayeva E.R., Timkin T.V., Boldina D.A., Pahtaeva M.G. Analysis of organic matter in caustobololiths by diffuse reflectance infrared fourier transform spectroscopy. *Coke and Chemistry*, 2023, vol. 66, no. 5, pp. 264–276. Available at: <https://doi.org/10.3103/S1068364X23700801> (accessed 27 April 2024).
27. SS 9517-94. *The solid fuel. Methods for determining the yield of humic acids*. Moscow, IPK Izdatelstvo standartov Publ., 1996. 11 p. (In Russ.)
28. SS 10969-91 (ISO 975-85, ISO 1017-85). *Brown coals and lignites. Methods for determining the yield of toluene extract and the content of acetone-soluble substances in it (resinous substances)*. Moscow, Izdatelstvo standartov Publ., 1992. 11 p. (In Russ.)
29. Kolokassidou C., Pashalidis I., Costa C.N., Efstathiou A.M., Buckau G. Thermal stability of solid and aqueous solutions of humic acid. *Thermochimica Acta*, 2007, vol. 454, no. 2, pp. 78–83. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.tca.2006.12.022> (accessed 27 April 2024).
30. Ivanov V.P., Timkin T.V., Boldina D.A., Pakhtaeva M.G. Features of determining organometallic compounds in organic matters of black shale using diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2024, vol. 335, no. 2, pp. 141–156. (In Russ.)
31. Nakamoto K. *Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds, part B: applications in coordination, organometallic, and bioinorganic chemistry*. New Jersey, John Wiley & Sons, 2009. 400 p.
32. Dai S., Ren D., Chou C.-L., Finkelman R.B., Seredin V.V., Zhou Y. Geochemistry of trace elements in Chinese coals: a review of abundances, genetic types, impacts on human health, and industrial utilization. *Int. J. Coal Geology*, 2012, vol. 94, pp. 3–21. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.coal.2011.02.003> (accessed 27 April 2024).
33. Dai S.F., Wang P.P., Ward C.R., Tang Y.G., Song X.L., Jiang J.H., Hower J.C., Li T., Seredin V.V., Wagner N.J., Jiang Y.F., Wang X.B., Liu J.J. Elemental and mineralogical anomalies in the coal-hosted Ge ore deposit of Lincang, Yunnan, southwestern China: key role of N₂-CO₂-mixed hydrothermal solutions. *Int. J. Coal Geol.*, 2015, vol. 152, pp. 19–46. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.coal.2011.02.003> (accessed 27 April 2024).
34. Chechel L.P., Zamana L.V. Geochemical typification of the Bom-Gorkhon tungsten deposit technogenic-transformed waters (East Transbaikalia). *Water-rock interaction: geological evolution. Proceedings of the IV All-Russian scientific conference*. Ulan-Ude, 2020. pp. 408–412. (In Russ.) DOI: 10.31554/978-5-7925-0584-1-2020-408-412
35. Han Z., Golev A., Edraki M. A review of tungsten resources and potential extraction from mine waste. *Minerals*, 2021, 11, 701. Available at: <https://doi.org/10.3390/min11070701> (accessed 27 April 2024).
36. Queneau P.B., Beckstead L.W., Huggins D.K. *Autoclave soda digestion of scheelite concentrates with feedback control*. U.S. Patent No. 4,325,919, 20 April 1982.
37. Ivanov V.V. *Ecological geochemistry of elements: reference book. B. 5: Rare d-elements*. Moscow, Ekologiya Publ., 1997. 576 p. (In Russ.)
38. Kraynov S.R., Ryzhenko B.N., Shvets V.M. *Geochemistry of ground waters. Theoretical, applied and environmental aspects*. 2nd ed., supplemented. Moscow, CentrLitNefteGas Publ., 2012. 672 p. (In Russ.)

39. Kaidash E.A., Nesmelov D.D., Vasilyeva E.S. Gas phase synthesis of dispersed particles on the base of W and their application. *Inorganic materials: applied research*, 2008, no. 2 (54), pp. 202–209. (In Russ.)
40. Kubas G.J. *Metal Dihydrogen and σ -Bond. Complexes*. New York, Kluwer Academic/Plenum Publ., 2001. 472 p.
41. Shpakodraev K.M., Zherebtsov S.I., Ismagilov Z.R. Extraction and component composition of bitumens from solid Fossil fuels (review). *Bulletin of the Kuzbass state technical university*, 2018, no. 1, pp. 169–179. (In Russ.) DOI: 10.26730/1999-4125-2018-1-169-179
42. Nesmeyanov A.N., Nikitina T.V., Nogina O.V. *Methods of organoelement chemistry: subgroups of copper, scandium, titanium, vanadium, chromium, manganese. Lanthanides and actinoids*. B. 2. Moscow, Nauka Publ., 1974. pp. 644–691. (In Russ.)
43. Wei Q., Zhang S. Atomic chemical environment of tungsten in coal: Implication for the evolution of the germanium coal deposits. *Ore Geology Reviews*, 2022, vol. 150, 105196. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2022.105196> (accessed 27 April 2024).
44. Kraynov S.R. *Geochemistry of rare elements in the groundwater (in relation to geochemical field searches)*. Moscow, Nedra Publ., 1973. 296 p. (In Russ.)
45. Eskenazy G. On the binding form of tungsten in coals. *Chemical Geology*, 1977, vol. 19 (2), pp. 153–159.
46. Kuliev K.A. A study of complex formation of molybdenum(vi) and tungsten(vi) with 2,6-dithiol-4-alkylphenols and hydrophobic amines. *Vestnik of St. Petersburg State University. Physics and Chemistry*, 2015, vol. 2 (60), pp. 173–183. (In Russ.)
47. Xu Z., Liu X., Peng J. Tungsten–humic substances complexation. *Carbon Research*, 2022, 1:11. Available at: <https://doi.org/10.1007/s44246-022-00014-4> (accessed 27 April 2024).
48. Shcherbina V.V., Naumov G.B., Makarov E.S., Gerasimovsky V.I., Ermolaev N.P., Tarasov L.S., Tugarinov A.I., Barsukov V.L., Sokolova N.T., Kochenov A.V., Germanov A.I. *Basic features of uranium geochemistry*. 2nd ed. Tomsk, STT Publ. House, 2013. 374 p. (In Russ.)
49. Volkov I.V., Polyakov E.V. Complexation of humic acids with trace elements: methods and approaches. *Zhurnal analiticheskoi khimii*, 2023, vol. 78, no. 12, pp. 1575–1602. DOI: 10.31857/S0044450223120228
50. Ai Y., Zhao C., Sun L., Wang X., Liang L. Coagulation mechanisms of humic acid in metal ions solution under different pH conditions: a molecular dynamics simulation. *Science of The Total Environment*, 2020, vol. 702 (1), 135072. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.135072> (accessed 27 April 2024).
51. Lepokurova O.E. Sodic groundwaters in the southern Kuznetsk Basin: isotopic and chemical characteristics and genesis. *Geochem. Int.*, 2018, vol. 56 (9), pp. 934–949. Available at: <https://doi.org/10.1134/S0016702918090069> (accessed 27 April 2024).
52. Adamchuk I.P., Sasina V.H., Pachajanov D.N., Romyantseva Z.A. Geochemical characterisation of brown vitrinite coals. *Izv. of the Academy of Sciences of the Tajik SSR. Phys.-Mat., Chem. and Geol. Sciences*, 1985, no. 3 (97), pp. 42–47. (In Russ.)
53. Kovalevsky A.L. *Biogeochemical prospecting of ore deposits*. 2nd ed. revised and supplemented. Moscow, Nedra Publ., 1984. 172 p. (In Russ.)
54. Doroshkevich S.G., Smirnova O.K., Dampilova B.V., Gaidashev V.V. Assessment of soil and vegetation conditions in Zakamensk (Buryatia): the consequences of operating Dzhida tungsten-molybdenum plant. *Geoecology, engineering geology, hydrogeology, geocryology*, 2016, no. 5, pp. 427–441. (In Russ.)
55. Yermakov V., Tyutikov S., Danilova V., Hushvakhtova S., Buryak A., Pytsky I., Khabarov V. Specifics of the accumulation of Mo, W, Cu and Re in the biogeochemical food chain. *Russian foundation for basic research journal*, 2013, no. 1 (77), pp. 34–38. (In Russ.)
56. Vyalov V.I., Nastavkin A.V., Shishov E.P. Distribution of industrially valuable trace elements associated with germanium in the coals of the Pavlovsk deposit (Spetsugli Section). *Solid Fuel Chemistry*, 2021, vol. 55, no. 1, pp. 14–25. Available at: <https://doi.org/10.3103/S0361521921010080> (accessed 27 April 2024).

Information about the authors

Sergey I. Arbuzov, Dr. Sc., Professor, National Research Tomsk Polytechnic University, 30, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russian Federation. siarbuzov@tpu.ru, <https://orcid.org/0000-0001-6378-4103>

Andrey S. Toropov, Cand. Sc., Researcher, Moscow State University, 1, Leninskie Gory street, Moscow, 119234, Russian Federation. torop990@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0001-7759-2831>

Sergey S. Ilenok, Cand. Sc., Senior Lecturer, National Research Tomsk Polytechnic University, 30, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russian Federation. ilenokss@tpu.ru, <https://orcid.org/0000-0002-0216-4485>

Vladimir P. Ivanov, Dr. Sc., Professor, National Research Tomsk Polytechnic University, 30, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russian Federation. ivp2005@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7468-0174>

Aleksei S. Kholodov, Cand. Sc., Senior Researcher, Far East Geological Institute FEB RAS, 159, 100 Letiya Vladivostoka avenue, Vladivostok, 690022, Russian Federation. alex.holodov@gmail.com; <https://orcid.org/0000-0001-6916-0596>

Natalia V. Zarubina, Researcher, Far East Geological Institute FEB RAS, 159, 100 Letiya Vladivostoka avenue, Vladivostok, 690022, Russian Federation. nat-zarubina@yandex.ru

Vladimir V. Ivanov, Cand. Sc., Leading Researcher, Far East Geological Institute FEB RAS, 159, 100 Letiya Vladivostoka avenue, Vladivostok, 690022, Russian Federation. d159327@yandex.ru

Received: 03.05.2024

Revised: 20.05.2024

Accepted: 31.05.2024